



**Caractérisation de la pollution dans la troposphère  
arctique : utilisation des données satellitaires et  
aéroportées dans le cadre de la campagne  
API/POLARCAT**

Matthieu Pommier

► **To cite this version:**

Matthieu Pommier. Caractérisation de la pollution dans la troposphère arctique : utilisation des données satellitaires et aéroportées dans le cadre de la campagne API/POLARCAT. Océan, Atmosphère. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00587583

**HAL Id: tel-00587583**

**<https://theses.hal.science/tel-00587583>**

Submitted on 20 Apr 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité  
Sciences de l'Environnement  
ED 129

Présentée par

**Matthieu Pommier\***

*Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'Université Pierre et Marie Curie*

**Caractérisation de la pollution dans la troposphère  
arctique : utilisation des données satellitaires et  
aéroportées dans le cadre de la campagne  
API/POLARCAT**

soutenue le  
21/01/2011

devant le jury composé de :

Mme. Cathy Clerbaux	LATMOS-IPSL-CNRS-UPMC	Co-directrice de thèse
Mme. Kathy Law	LATMOS-IPSL-CNRS-UPMC	Co-directrice de thèse
Mme. Isabelle Bey	ETH	Rapporteuse
M. Jean-Luc Attié	LA-CNRS-Univ. Toulouse	Rapporteur
M. François Ravetta	LATMOS-IPSL-CNRS-UPMC	Président
Mme. Carole Deniel	CNES	Examinatrice
M. Andrzej Klonecki	NOVELTIS	Examineur
Mme. Solène Turquety	LMD-IPSL-CNRS-UPMC	Examinatrice-invitée

---

\* LATMOS-IPSL-CNRS, Université Pierre et Marie Curie - Paris 06; 4, place Jussieu 75252 Paris Cedex 05.



*« Même un chemin de mille lieues commence par un pas » - Proverbe japonais.*





## *Remerciements*

Tout d'abord je tiens à remercier M. Alain Hauchecorne et Mme Danièle Hauser respectivement ancien directeur du laboratoire (et anciennement le SA) et l'actuelle directrice (nouvellement le LATMOS) pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans ce laboratoire.

Une thèse ne peut s'effectuer sans encadrant. C'est pour cette raison que je tiens à remercier chaleureusement mes deux directrices Cathy Clerbaux et Kathy Law. J'ai eu la chance qu'elles soient très disponibles (physiquement ou par mail) notamment pour mes nombreuses questions et discussions scientifiques. Elles m'ont permis de développer mon goût pour la recherche scientifique, de me transmettre leur passion pour celle-ci et de m'inculquer la remise en question permanente sur la viabilité de mes résultats. Je les remercie également de m'avoir permis de présenter mes travaux dans des conférences internationales ou de participer à des écoles d'été ainsi que de participer à une campagne internationale au Groenland : POLARCAT. A ce propos, je me suis fais souvent chambrer par mes amis, ma famille et mes collègues pour ces nombreux périples autour du monde. J'ai eu la chance de découvrir des lieux extraordinaires (Spitzberg, Colorado, ...) et de faire des rencontres enrichissantes. Je m'apprête donc à écrire le « guide du routard pour les Doctorants » !

Je tiens également à remercier mes deux financeurs : NOVELTIS et le CNES. Je remercie Andrzej Klonecki de sa patience pour l'explication du module d'assimilation, Pascal Prunet pour son accueil dans son équipe et Richard Bru pour m'avoir permis de venir rencontrer et travailler avec les gens de NOVELTIS.

Je remercie aussi tous les membres de mon jury et principalement mes deux rapporteurs, Isabelle Bey et Jean-Luc Attié pour avoir eu le courage de lire attentivement mon manuscrit. Je remercie François Ravetta d'avoir accepté d'être le président de mon jury, Carole Deniel et Andrzej Klonecki d'avoir été mes examinateurs. Un grand merci aussi à Solène Turquety, qui a été d'une grande aide durant cette thèse !

Cette thèse n'aurait pu être finalisée sans le travail avec toute « l'équipe IASI ». Je commence par Anne, pour m'avoir permis de l'embêter lors de mes pauses, d'avoir réponse à presque tout (matlab, administratif, ...), pour les soirées hors du labo et pour les sorties vélo à Boulder. Je remercie également Juliette qui a été la première personne que j'ai côtoyée au LATMOS et qui m'a permis de m'introduire dans ce laboratoire. Merci pour tes nombreuses explications et ta patience. Merci à Maya pour ton flegme à toute épreuve, Claire pour ton aide sur l'ozone et ta bonne humeur.

Je n'oublie pas non plus la partie belge de l'équipe. Je remercie Daniel « le grand manitou de FORLI », Ariane, Piet, Catherine et Lieven.

Je remercie également les informaticiens du laboratoire pour leur aide.

Un grand merci à Sophie Szopa, Anne Cozic, Didier Hauglustaine et Idir Bouarar pour leurs aides et explications sur le modèle LMDz-INCA.

Je remercie aussi toutes les personnes que j'ai côtoyées dans ce laboratoire.

Je tiens principalement à remercier ma « cobureaute » avec qui j'ai partagé le bureau pendant presque deux ans : Perrine. Elle représente à mes yeux bien plus qu'une collègue. Je remercie aussi Cyndie pour ses conseils, toutes les rigolades qu'on a partagé et son aide lors de mes coups de blues, Kristell qui me racontait les histoires de son chat et ses rêves de voyages aux quatre coins du monde, Caroline pour ses 5 à 7 et sa joie de vivre, Thomas qui bien qu'il savait que je n'allais pas répondre à ses questions

continuait à venir me voir pour avoir des renseignements (« va voir Juliette » lui répétais je !), Jean-Christophe pour les pauses dans son espace détente, euh... pardon, son bureau, Sébastien toujours partant pour une sortie, Julien pour m'avoir prêté son casque audio durant toute cette thèse me permettant de travailler tout en m'évadant musicalement sans déranger mes collègues et sa manie qui me faisait bien rire d'essayer de tout savoir sur tout, et toutes les personnes qui ont partagé le bureau avec moi.

Bien sûr je pense aussi à mes amis hors recherche même s'ils n'ont pas toujours compris en quoi consistaient exactement mes travaux de thèse. Je remercie donc Grég, Céline, Stéphanie, Raphi, Arnaud, Thierry, Nicolas, Adrien, ... et évidemment Edyta pour m'avoir supporté durant ces derniers mois.

Bien évidemment je remercie profondément ma famille.

Pour finir je remercie tous les courageux qui vont bien vouloir ou ont bien voulu lire ce manuscrit !





# Résumé

*L'Arctique est une région qui malgré l'absence et l'éloignement de sources d'émission de polluants, est l'une des plus touchées par le transport à longue échelle de la pollution, qui peut affecter les niveaux de fond de pollution et qui influence le changement climatique à l'échelle régionale et mondiale. Malgré l'amélioration des systèmes d'observations et des modèles numériques durant ces dernières décennies, il reste encore difficile de reproduire les épisodes de pollution observés en Arctique notamment en été. Une explication possible est la sous-estimation de la production d'ozone ( $O_3$ ) modélisée dans les panaches des feux de forêt.*

*Le monoxyde de carbone (CO) est utilisé comme un traceur du transport de la pollution du fait de sa longue durée de vie (plusieurs semaines) dans la troposphère. Ce gaz est produit par la combustion des énergies fossiles et des feux de biomasse. De plus, étant régulé par sa réaction avec le radical OH, il joue aussi un rôle important dans le bilan de l' $O_3$  troposphérique.*

*Le but de mes travaux de thèse a donc été de contribuer à une meilleure compréhension du transport et des mécanismes chimiques de formation des polluants secondaires dans la troposphère arctique. Pour cela j'ai utilisé en parallèle les nouvelles mesures de CO de l'instrument satellitaire IASI qui a été lancé en octobre 2006 à bord du satellite MetOp-A et les données récoltées par des avions instrumentés lors des campagnes POLARCAT de l'Année Polaire Internationale (API), au printemps et en été 2008. Les observations CO IASI ont tout d'abord été validées en les comparant avec les mesures aéroportées in situ montrant leurs capacités à observer des panaches de signatures élevées en CO comme près des régions sources. Le deuxième volet de la thèse illustre l'apport de l'assimilation (filtre de Kalman) des mesures quotidiennes de CO IASI dans le modèle global LMDz-INCA dans l'amélioration de notre compréhension sur les émissions et des chemins de transport des polluants influençant sur la troposphère arctique. L'assimilation a ainsi permis d'améliorer la modélisation des épisodes de pollution en CO dans la troposphère libre arctique. Enfin les résultats du modèle ont également été évalués en utilisant les observations POLARCAT et utilisés pour examiner la sensibilité des concentrations de polluants en Arctique (à savoir une surestimation de la distribution de l' $O_3$  et une sous-estimation de celle du PAN) provenant des différentes régions et en particulier des feux de forêt boréale.*

# Abstract

*The Arctic is a region which despite the remoteness and lack of emission sources of pollutants, is one of the most affected by the long-range transport of pollution, which can affect background pollution levels and which influence climate change both regionally and globally. Despite improvements in observing systems and numerical models in recent decades, it remains difficult to reproduce the observed pollution episodes in the Arctic especially in summertime. One possible explanation is the underestimation of modelled ozone ( $O_3$ ) production in forest fires plumes.*

*Carbon monoxide (CO) is often used as a tracer of pollution transport due to its relatively long lifetime of several weeks in the troposphere. It is a reactive gas, mainly produced by the combustion of fossil fuels and vegetation burning. Moreover, since its main sink is reaction with OH radical, CO has an important role in the oxidizing power of the atmosphere it also plays an important role in the assessment of tropospheric ozone.*

*The purpose of my thesis has been to contribute to a better understanding of transport and of the chemical mechanisms of pollutants formation in the Arctic troposphere. A combination of the new CO measurements from the IASI satellite instrument, launched in October 2006 aboard the MetOp-A and aircraft data collected during the POLARCAT campaigns of the International Polar Year (IPY), in spring and summer 2008 were used. IASI CO observations were first validated by comparison with in situ airborne measurements showing its ability to detect the evolution of high CO signatures plume as close to sources regions. The second part of the thesis used assimilation of daily IASI CO measurements (Kalman filter) in the LMDz-INCA global model to improve our understanding about sources of pollution impacting the Arctic troposphere and their transport pathways. The assimilation has improved the modelling of CO pollution episodes in the Arctic free troposphere. Model results were also evaluated using POLARCAT observations and used to examine the sensitivity of Arctic pollutant concentrations (namely the overestimation of  $O_3$  distribution and the underestimation of PAN distribution) to emissions from different regions and in particular the boreal forest fire emissions.*



# Table des matières

<b>1. Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
1.1 Structure verticale de l'atmosphère.....	2
1.2 L'Arctique : un enjeu géopolitique et climatique .....	3
1.3 Pourquoi étudier l'atmosphère arctique ? .....	5
1.3.1 La pollution atmosphérique .....	5
1.3.2 L'Arctique, un milieu pollué ?.....	5
1.3.3 Historiques des mesures en Arctique.....	8
1.4 Dynamique de la troposphère.....	9
1.4.1 La circulation générale troposphérique.....	9
1.4.2 Les instabilités convective et barocline .....	11
<i>Convection.....</i>	<i>11</i>
<i>Instabilité barocline .....</i>	<i>12</i>
1.4.3 La couche limite atmosphérique .....	13
1.4.4 Les échanges stratosphère-troposphère.....	13
1.4.5 Transport à longue distance des polluants en Arctique : l'origine de la pollution.....	14
<i>Le dôme et le front arctique .....</i>	<i>14</i>
<i>Transport dans la couche limite.....</i>	<i>14</i>
<i>Transport dans la troposphère libre.....</i>	<i>15</i>
<i>L'Oscillation Nord Atlantique.....</i>	<i>15</i>
1.5 L'ozone troposphérique .....	16
1.5.1 Pourquoi étudier l'ozone ?.....	16
1.5.2 Les précurseurs de l'ozone .....	16
<i>Le CO .....</i>	<i>16</i>
<i>Les NOx.....</i>	<i>17</i>
<i>Les COV .....</i>	<i>18</i>
1.5.3 Les sources de l'ozone .....	18
<i>Production photochimique .....</i>	<i>18</i>
<i>Intrusion stratosphérique .....</i>	<i>20</i>
1.5.4 Les puits de l'ozone.....	20
<i>La photodissociation .....</i>	<i>20</i>
<i>Destruction photochimique .....</i>	<i>20</i>
<i>Les dépôts sec et humide .....</i>	<i>21</i>
1.5.5 Bilan chimique : production ou destruction nette ? .....	21
1.5.6 Les régimes chimiques.....	22



1.6 Techniques de mesures de l'atmosphère .....	23
1.6.1 Les mesures sols .....	23
1.6.2 Les mesures ballons .....	24
1.6.3 Les mesures aéroportées .....	24
1.6.4 Les mesures satellitaires .....	25
<i>Le sondage au nadir</i> .....	25
<i>Le sondage au limbe</i> .....	26
1.7 Le projet POLARCAT .....	26
1.7.1 POLARCAT-France et POLARCAT-GRACE .....	27
1.7.2 ARCPAC et ARCTAS.....	27
1.7.3 YAK-AEROSIB .....	28
1.7.4 Premières conclusions.....	28
1.8 Plan de la thèse .....	29
 <b>2. Télédétection spatiale dans l'InfraRouge.....</b>	<b>31</b>
2.1 Transfert radiatif dans l'infrarouge.....	31
2.1.1 Emission du rayonnement.....	31
2.1.2 Le rayonnement électromagnétique .....	33
2.1.3 Equation du transfert radiatif .....	34
2.1.4 Interaction rayonnement-atmosphère.....	35
<i>Forme des raies spectrales</i> .....	37
2.1.4 Spectres atmosphériques.....	38
2.2 Inversion des spectres : d'une luminance à une concentration.....	39
2.2.1 La théorie de l'inversion : méthode Bayésienne .....	40
2.2.2 La méthode d'estimation optimale .....	41
<i>Le modèle direct et le modèle inverse</i> .....	41
<i>La fonction de lissage</i> .....	41
<i>L'analyse de l'erreur</i> .....	43
2.3 IASI .....	43
2.3.1 Spectromètre à Transformée de Fourier .....	44
2.3.2 La mission IASI/MetOp.....	45
<i>Géométrie d'observation</i> .....	46
<i>L'instrumentation</i> .....	47
2.4 Importance du contraste thermique.....	51
2.4.1 La notion de contraste thermique.....	51
2.4.2 Le contraste thermique sur les observations IASI .....	51
<i>Contraste thermique</i> .....	51
<i>Autres paramètres</i> .....	53

2.5 Résumé et conclusions .....	53
<b>3. Enjeu de l'utilisation de l'assimilation dans la modélisation de la pollution.....</b>	<b>55</b>
3.1 Assimilation de données .....	56
<i>Filtre de Kalman</i> .....	56
3.2 Description du modèle LMDz-INCA.....	58
3.2.1 LMDz : modèle de circulation générale.....	58
<i>La paramétrisation physique</i> .....	58
<i>Le transfert radiatif</i> .....	59
<i>La turbulence dans la couche limite</i> .....	59
<i>Les ondes de gravité</i> .....	59
<i>La convection</i> .....	59
<i>Domaines d'application de LMDz</i> .....	60
3.2.2 INCA : modèle de chimie et aérosols .....	60
<i>Le schéma chimique</i> .....	61
<i>Les dépôts sec et humide</i> .....	61
3.3 Evaluation de LMDz-INCA .....	63
3.3.1 Les précurseurs de l'ozone : le monoxyde carbone .....	64
<i>La pollution asiatique</i> .....	65
<i>Les feux de biomasse en Afrique</i> .....	66
3.3.2 Les précurseurs de l'ozone : Les oxydes d'azote.....	66
3.3.3 L'ozone .....	67
3.4 Résumé et conclusions .....	69
<b>4. Analyse des mesures de CO de l'instrument IASI en Arctique.....</b>	<b>71</b>
4.1 Les mesures CO IASI.....	72
4.1.1 Les inversions CO.....	72
4.1.2 Performance des inversions IASI en Arctique.....	74
4.2 Les données CO utilisées pour la validation de celles de IASI .....	77
4.3 Détails supplémentaires sur les distributions de CO en Arctique.....	78
4.3.1 Colonnes totales au printemps et en été.....	78
4.3.2 Distributions spatiales des panaches vus par IASI .....	81
<i>Les critères de co-localisations</i> .....	81
<i>Sélection des vols du printemps 2008</i> .....	81
<i>Sélection des vols de l'été 2008</i> .....	83
4.4 Comparaison quantitative entre les profils IASI et <i>in situ</i> .....	85
4.4.1. Méthodologie.....	85

4.4.2 Mesures de CO ACE-FTS utilisées pour la validation des données IASI .....	86
4.4.3. Résultats: comparaison des profils représentatifs sélectionnés.....	87
<i>Les cas du printemps 2008</i> .....	88
<i>Les cas de l'été 2008</i> .....	90
<i>Résumé</i> .....	91
4.4.4 Résultats: comparaison statistique sur l'ensemble des données .....	92
<i>Comparaison par avion</i> .....	92
<i>Impact du type de surface</i> .....	96
4.5 Résumé et conclusions .....	99

## **5. Assimilation des mesures CO de l'instrument IASI dans le modèle LMDz-INCA pour étudier la pollution en Arctique ..... 101**

5.1 Les inventaires d'émissions dans le modèle .....	102
5.1.1 Etudes précédentes sur les inventaires d'émissions.....	102
5.1.2 Les émissions utilisées dans les simulations de LMDz-INCA .....	102
5.2 L'assimilation des données CO IASI .....	103
5.2.1 Les observations IASI choisies pour l'assimilation .....	103
<i>Filtrage des données</i> .....	103
<i>Méthodologie de l'assimilation</i> .....	104
5.2.2 Estimation des paramètres de l'assimilation .....	106
<i>Caractérisation des erreurs</i> .....	106
<i>Diagnostic de l'assimilation</i> .....	107
5.2.3 Evaluations qualitatives des colonnes totales de CO .....	108
5.2.4 Comparaison avec les mesures <i>in situ</i> durant POLARCAT-été .....	110
<i>Comparaison globale</i> .....	110
<i>Cas en Sibérie le 8 juillet</i> .....	115
<i>Cas en Sibérie le 21 juillet</i> .....	118
<i>Cas au Canada le 5 juillet</i> .....	121
<i>Cas au Groenland et dans l'Arctique canadien le 9 juillet</i> .....	122
<i>Résumé</i> .....	124
5.3 Evaluation de la distribution des espèces chimiques dans le modèle .....	125
5.3.1 Tests sur les inventaires d'émissions .....	125
<i>Résumé</i> .....	129
5.3.2 Impact de l'assimilation sur la distribution des espèces chimiques .....	130
<i>Les gaz traces</i> .....	130
<i>La production nette d'ozone</i> .....	132
5.4 Résumé et conclusions .....	133

<b>6. Evaluation de l'impact des feux de biomasse sur la pollution en Arctique .....</b>	<b>135</b>
6.1 Caractérisations des concentrations des espèces chimiques au-dessus des feux de forêts au Canada et en Sibérie.....	136
6.1.1 Concentrations au Canada .....	136
6.1.2 Concentrations en Sibérie .....	139
6.2 Pollution au-dessus du Pôle (Groenland, Islande et Spitzberg) .....	140
6.3 Sensibilité du modèle sur les précurseurs de l'ozone .....	142
6.3.1 Tests de sensibilité sur les émissions des NO <sub>x</sub> .....	143
<i>En Amérique du Nord</i> .....	143
<i>En Sibérie</i> .....	145
6.3.2 Test de sensibilité sur les émissions des COV .....	148
6.4 La production nette d'ozone en Arctique.....	151
6.5 Transport à longue distance entre les 4 et 7 juillet 2008.....	154
6.6 Résumé et conclusions .....	160
 <b>7. Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>163</b>
 A. Le tourbillon potentiel (Potential Vorticity) .....	169
B. Coordonnées sigma.....	171
C. Réactions chimiques dans LMDz-INCA .....	173
D. Percentile .....	181
E. IASI carbon monoxide validation over the Arctic during POLARCAT spring and summer campaigns .....	183
 Bibliographie.....	209
Abréviations et acronymes .....	231



# Chapitre 1

## Introduction générale

Depuis des millénaires et plus précisément depuis la formation de la Terre, la composition chimique de l'atmosphère n'a eu de cesse d'évoluer passant d'une atmosphère primitive, dite réductrice car dépourvue de dioxygène, à l'atmosphère actuelle. Ces évolutions sont corrélées à celles du climat et à l'apparition de la vie, l'oxygène étant apportée par la photosynthèse. Mais il a fallu attendre les dernières décennies, pour que l'Homme prenne conscience de la fragilité de sa Planète. Peu à peu il a compris que son impact dans les changements actuels était prépondérant et que ces changements avaient un effet important sur les écosystèmes.

L'action de l'Homme sur les émissions dans l'atmosphère a explosé au XIX<sup>e</sup> siècle avec la révolution industrielle et l'utilisation massive du charbon et d'autres énergies fossiles. L'utilisation de ces ressources se faisait au début sans réelle conscience des risques sanitaires engendrés. Il est maintenant reconnu que les activités humaines contribuent largement à modifier la composition chimique de l'atmosphère, de l'échelle locale, régionale et jusqu'à l'échelle globale (WMO, 2006; IPCC, 2007), dégradant ainsi la qualité de l'air et le climat.

Malgré l'évolution lente des mentalités, il reste encore difficile pour certains de comprendre qu'il s'agit d'un problème global. Petite illustration avec un exemple concret : J'aime partir en vacances et me retrouver dans des espaces lointains. Je pourrais pour cela partir dans des pays lointains qui m'ont toujours fait rêver comme la Mongolie. Un vol Paris - Oulan-Bator ne dure que 14 heures. 14 petites heures pour rêver, 14 petites heures pour me faire oublier le stress parisien et sa pollution. Mais en prenant ma voiture pour aller à l'aéroport je vais émettre des gaz toxiques. Est-il possible qu'en arrivant en Mongolie, synonyme de grands espaces et d'air pur, je puisse avoir voyagé à la même vitesse que les masses d'air et ainsi respirer ma propre pollution parisienne ? C'est cette problématique fascinante qui intéresse de nombreux scientifiques et qui m'a motivé tout au long de ma thèse.

Les travaux de ma thèse, effectuée au LATMOS (Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales) ont donc pour objectifs d'améliorer la compréhension des mécanismes chimiques de formation et de transport de la pollution dans la troposphère arctique. L'Arctique est une région reculée mais de nombreuses études ont pu montrer que ce milieu était aussi affecté par la pollution. Des questions concernant l'origine de la pollution en Arctique, les mécanismes de sa production et son influence dans la chimie de la troposphère arctique sont des questions auxquelles j'ai souhaité répondre durant ma thèse. C'est dans cette optique que j'ai utilisé en parallèle les nouvelles mesures de monoxyde de carbone de l'instrument satellitaire IASI (décrit dans le Chapitre 2) et les données récoltées par les avions instrumentés lors des campagnes de l'Année Polaire Internationale, POLARCAT, au printemps et en été 2008.

Ce premier chapitre introductif permet de présenter le contexte de mon étude, de décrire les objectifs à atteindre et d'établir la méthodologie et le plan de travail.

## 1.1 Structure verticale de l'atmosphère

Le cadre d'étude de ma thèse se situe dans la troposphère et la basse stratosphère. Ces deux couches correspondent aux deux premières couches atmosphériques (figure 1.1).

La troposphère est la couche qui s'étend de la surface jusqu'à environ 16 km dans les tropiques et 8-10 km aux pôles. Au-dessus, la stratosphère est la couche allant jusqu'à environ 50 km et se caractérise notamment par des concentrations élevées en ozone et faibles en vapeur d'eau. Ces deux couches concentrent 99% de la masse atmosphérique. Entre les deux il existe une zone de transition nommée la tropopause. Typiquement la hauteur de la tropopause décroît selon les latitudes.

Il existe 3 définitions de la tropopause :

- La première venant de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM ou WMO en anglais pour World Meteorological Organization) : Cette surface correspond à la zone au-dessus de laquelle la température décroît au moins de 2 K/km. De plus cette valeur de décroissance de température doit être conservée pendant deux kilomètres (WMO, 1986).
- La deuxième est basée sur la température potentielle. Cette grandeur est conservée dans un déplacement adiabatique des masses d'air. La température potentielle représente la température qu'aurait une masse d'air transportée adiabatiquement jusqu'au sol. Aux tropiques, la tropopause coïncide approximativement à la surface de la température potentielle de 380 K (Holton, 1995).
- La troisième utilise la valeur du tourbillon potentiel ( $PV$  pour Potential Vorticity). Le lecteur est invité à se référer à l'Annexe A pour plus de précisions. La  $PV$  est une grandeur qui est également conservée dans un déplacement adiabatique des masses d'air (Hoskins, 1985). A la tropopause, pour toutes les latitudes, la valeur de  $PV$  est de 2 pvu (pvu étant l'unité de cette grandeur).

La troposphère se caractérise par une décroissance linéaire de la température avec l'altitude en raison de la diminution du rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre qui est la principale source de chaleur à ces altitudes. Le gradient thermique moyen dans la troposphère est de 6.5 K/km. Le changement brutal de ce gradient caractérise le passage dans la stratosphère. Ceci est dû au réchauffement de l'atmosphère lié à l'absorption par l'ozone du rayonnement ultra-violet (UV) solaire.

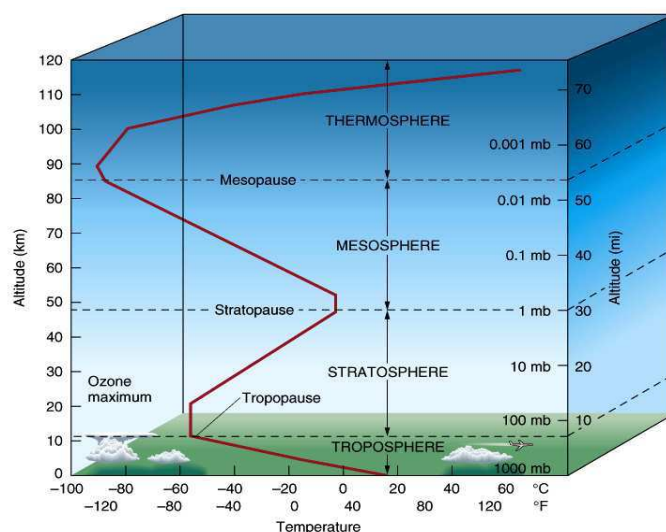


Fig. 1.1 – Représentation de la structure verticale de l'atmosphère (source : <http://burro.cwru.edu/Academics/Astr201/Atmosphere/>).

La troposphère peut elle aussi se diviser en deux couches. La couche limite atmosphérique (CLA), où se concentre la pollution près des régions sources, se situe entre la surface et environ 1.5 km d'altitude. Mais cette couche est fortement corrélée aux conditions météorologiques et peut varier entre une épaisseur de quelques centaines de mètres à 3 km. Dans cette région, l'écoulement du fluide atmosphérique est directement influencé par le relief, la température de l'air, les frottements, ... La seconde couche étant la troposphère libre. Elle s'étend du haut de la CL à la tropopause. Cette région est en moyenne plus stable mais peut être instable notamment dans les zones de convections profondes.

## 1.2 L'Arctique : un enjeu géopolitique et climatique

L'Arctique est la région située au Nord de la Terre, à l'intérieur et aux abords du cercle polaire arctique. Le nom d'Arctique provient de la constellation de la Grande Ourse, située au Nord (du Grec arctos = ours). Cette région comprend à la fois l'Océan Arctique, dont une grande partie est gelée en permanence (banquise) et le Nord des terres qui l'entourent comme la péninsule scandinave, le Nord de la Russie et de la Sibérie, l'Alaska, une partie du Canada, le Groenland, le Spitzberg, ... (figure 1.2). La situation géopolitique de l'Arctique est très complexe. Certains pays tentent d'étendre leur influence politique dans cette région, et dans le même temps, certaines puissances militaires lui ont donné une grande importance stratégique. Le Canada y possède un poste d'alerte avancé, et en réclame une grande partie. La Russie essaie aussi ces dernières années de démontrer qu'une partie de la dorsale Lomonossov et de la dorsale Mendeleïev lui appartiennent, montrant ainsi sa légitimité dans la possession d'une région qui couvre 1.2 millions km<sup>2</sup>. Le Danemark, la Norvège, les Etats-Unis,... entrent aussi dans cette course à la nouvelle redéfinition des frontières en Arctique. Cette course est liée à un intérêt sur les gisements d'hydrocarbures et aux nouvelles voies maritimes de plus en plus souvent libérées des glaces. Bien que l'été, la navigation dans l'Arctique puisse exiger un équipement spécial, une assistance, et probablement la protection contre les icebergs, l'ouverture des passages du Nord pourrait devenir une alternative économique viable pour les routes du Sud. Par exemple, la distance parcourue entre l'Europe et l'Asie orientale le long des nouvelles routes polaires pourrait être réduite de plus de 7000 km par rapport à celle des routes du Sud actuelles via le canal de Panama ou le canal de Suez. En cette fin d'été deux tankers ont notamment inauguré les premières livraisons commerciales par la voie arctique. Le gazier russe Novatek et le norvégien Nordic Barents ont traversé les eaux glaciales avec succès.

Le NSIDC (National Snow and Ice Data Center) a montré que la glace de mer arctique a diminué de façon spectaculaire sur au moins les trente dernières années avec la baisse la plus extrême durant la saison de fonte estivale (figure 1.3). Cette réduction de la superficie de la banquise, ouvrant de nouvelles routes maritimes, peut provoquer ainsi une dégradation de la qualité de l'air à ces latitudes (Granier et al., 2006). L'accentuation du trafic maritime et de l'exploitation des ressources naturelles dans cette région risque d'accentuer la pollution. L'accentuation du trafic maritime dans cette région augmenterait aussi un accroissement des risques d'accidents. Une marée noire dans cette région difficile d'accès aurait des conséquences désastreuses (comme le naufrage de l'Exxon Valdes en 1989 en Alaska). Ainsi les risques sont de voir la disparition d'une faune et d'une flore unique, et que tout le système de régulation thermique de la planète (avec la banquise) soit modifié.



## Chap.1 Introduction

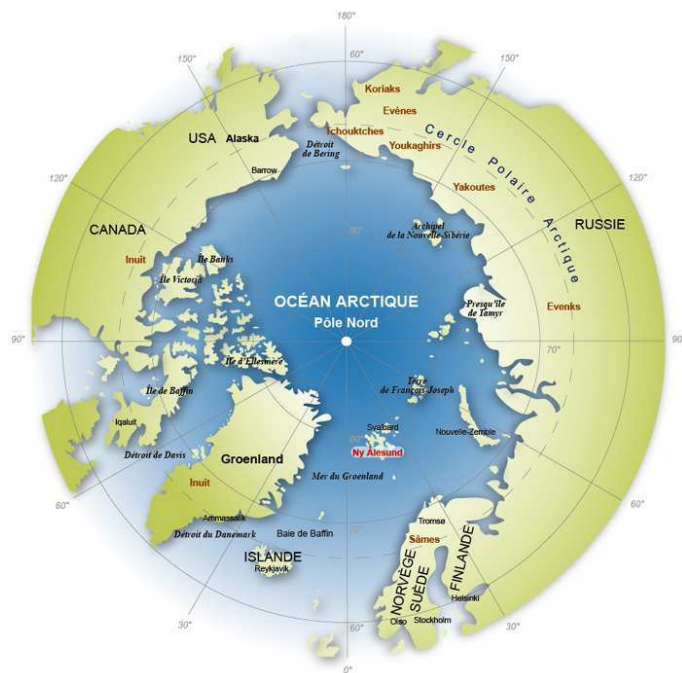


Fig. 1.2 - Carte vue du Pôle Nord représentant la région arctique (source Institut Polaire : <http://www.institut-polaire.fr/>).

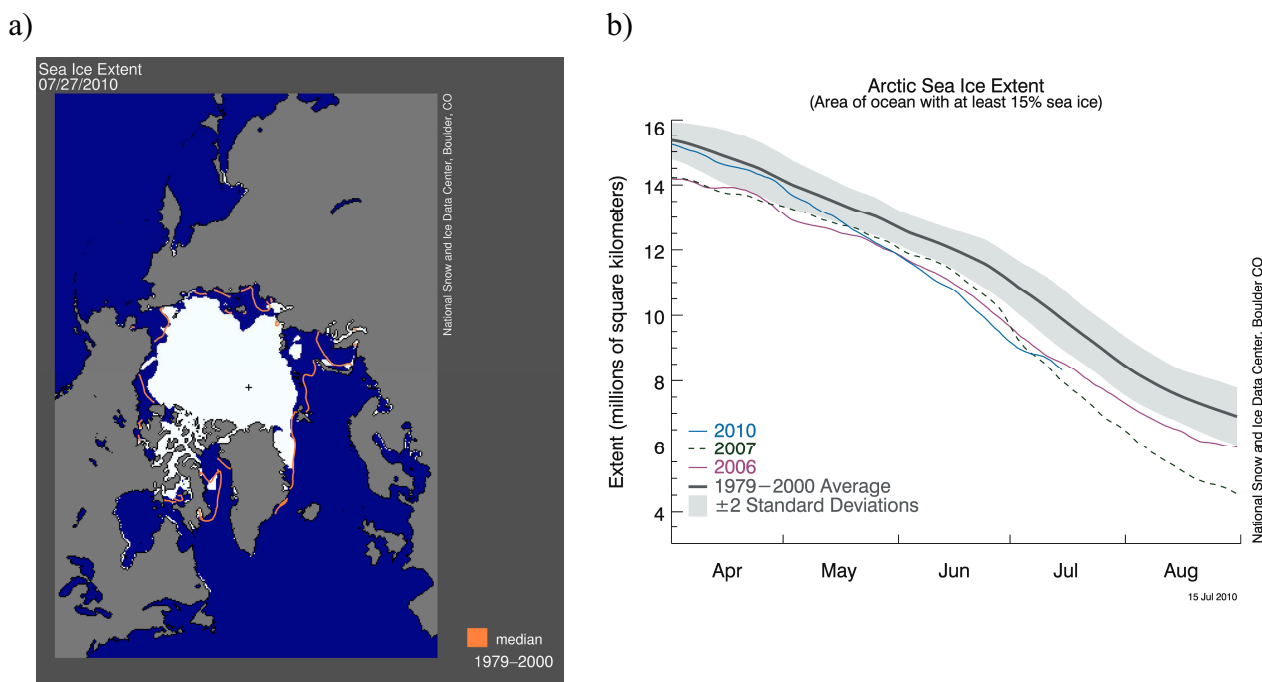


Fig. 1.3 – a) : Carte de l'étendue de la surface de glace de mer en Arctique pour le 27 juillet 2010. La courbe orange correspond à la position moyenne de la banquise pour la période 1979-2000 et la croix noire à la position du Pôle Nord géographique. b) : Evolution de la superficie de la glace de mer en Arctique pour 1979-2000 (gris), 2006 (violet), 2007 (vert) et 2010 (bleu). La zone grisée correspond au double écart-type pour la période 1979-2000 (source NSIDC : <http://nsidc.org/arcticseaicenews/>).

## 1.3 Pourquoi étudier l'atmosphère arctique ?

### 1.3.1 La pollution atmosphérique

Comme tout milieu, l'atmosphère connaît des phénomènes de pollution. La troposphère est la région où se concentre la majorité de la pollution car elle reçoit toutes les émissions gazeuses provenant des sols, de la végétation et en majorité des activités anthropiques (humaines).

La troposphère standard, dite non polluée, est composée à 78.09% de diazote ( $N_2$ ), 20.95% de dioxygène ( $O_2$ ) et à 0.93% d'argon (Ar). En plus de ces composés majoritaires, on trouve des gaz, dits minoritaires (ou traces) comme le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), l'eau ( $H_2O$ ), l'ozone ( $O_3$ ) ou encore le monoxyde de carbone (CO). La présence de ces gaz est dictée à la fois par les cycles biochimiques et géochimiques liés aux émissions naturelles et anthropiques.

Mon étude se focalise sur la pollution liée à la présence de ces gaz minoritaires. Cette pollution peut être directement due aux émissions de polluants dits primaires comme les composés organiques volatils (COV), le CO, le NO et le  $NO_2$  regroupés dans la famille des  $NO_x$  ou encore le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ). De plus, les émissions de ces polluants primaires peuvent engendrer la formation d'oxydants et de polluants secondaires comme l'ozone. De nombreuses études comme dans par exemple Cooper et al. (2010) montrent que des masses d'air venant d'Asie dont le niveau global en ozone est élevé, sont transportées depuis les régions sources au-dessus de l'Océan Pacifique et sur la côte Ouest des Etats-Unis.

Dans le but de réguler les émissions, plusieurs lois ou protocoles ont été votés comme La Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) adoptée le 30 décembre 1996 en France ou au niveau international, la Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP) entrée en vigueur le 16 mars 1983.

### 1.3.2 L'Arctique, un milieu pollué ?

L'Arctique est une région importante dans la compréhension de la dynamique atmosphérique et les sciences du climat. Il s'agit d'une région recevant la pollution émise des continents de l'Hémisphère Nord. Jusque dans les années 1950 et la découverte d'un brouillard ("Arctic Haze" en anglais), avec des vols dans l'Arctique canadien et en Alaska, la troposphère arctique était considérée comme propre (Greenaway, 1950; Mitchell, 1957). Néanmoins, une étude de Garrett et Verzella, (2008) semble remettre en cause la paternité des premières observations du brouillard arctique. Elle serait en fait attribuée au géologue suédois Adolf Erik Nordenskiöld en 1883 durant une expédition au Groenland (Nordenskiöld, 1883). Ce brouillard est un phénomène récurrent observé chaque hiver et printemps. Cette pollution a de profondes conséquences sur la chimie atmosphérique. Les particules de cette brume peuvent agir sur la chimie en interrompant le mécanisme « d'auto-nettoyage » de l'atmosphère en capturant l'oxyde d'hydrogène  $HO_2$ .  $HO_2$  est produit intermédiaire lors de la régénération du radical OH dans les chaînes de réactions radicalaires. Ce radical OH est un fort oxydant de l'atmosphère et donc fort éliminateur de polluants (Lelieveld, 2010).

Malgré l'absence de sources d'émissions de polluants tels que le monoxyde de carbone ou l'ozone, de nombreuses mesures *in situ* ont pu montrer des pics de pollution comme sur la figure 1.4 sur plusieurs niveaux d'altitude, similaires à ceux observés dans des zones urbaines comme en Islande en 2006 (Stohl et al., 2006). D'autres études, comme dans Shindell et al. (2008) ou Stohl (2006) montrent que la troposphère est influencée, selon les saisons, par des émissions d'Europe, d'Amérique du Nord ou d'Asie (figure 1.5). Le phénomène présenté par ces photographies a eu lieu

au printemps 2006 au-dessus de la station de Zeppelin au Spitzberg (Norvège). Cet événement provenait pour une grande part de la combustion de la biomasse initiée par les pratiques de brûlage des résidus et des terres agricoles au printemps dans les pays Baltes (Biélorus, Ukraine, Ouest de la Russie). Au contraire de la brume arctique qui apparaît dans des conditions de froid extrême et qui est lié principalement aux aérosols (sulfatés  $\text{SO}_4$ , ou de carbone suie) (Brock et al., 2010), cet épisode de pollution s'est produit dans un contexte météorologique inhabituel. L'île du Spitzberg, au début de l'année 2006, a connu des températures atmosphériques particulièrement élevées; les moyennes mensuelles étant de 1.4 à 10.2°C supérieures aux normales calculées depuis 1969. Ce phénomène, associé aux vents dominants et aux conditions barométriques du moment, ont amplifié le transport de ces polluants depuis l'Europe de l'Est.

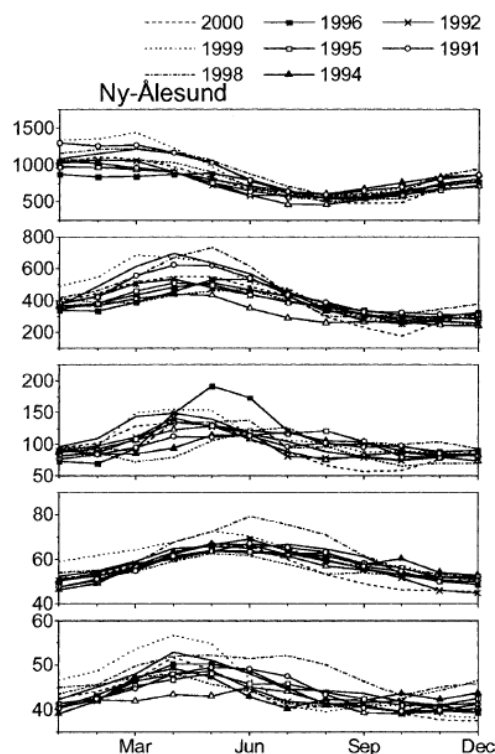


Fig. 1.4 – Variation mensuelle des rapports de mélange d'ozone (en ppbv) à différentes altitudes, (de bas en haut : 2, 5, 8, 11 et 18 km) à la station Ny-Alesund (Spitzberg). D'après Rao et al. (2004).

Généralement, ces polluants proviennent aussi bien des grandes zones urbaines que des feux de forêts boréales (Lavoué et al., 2000) (figure 1.6). Comme la zone boréale se réchauffe, la fréquence des feux semble être en augmentation (Stocks et al., 1998). La fumée émise lors de ces incendies voyage au-dessus des continents (Wotawa et Trainer, 2000), voire entre continents (Forster et al., 2001), et même dans tout l'Hémisphère Nord (Damoah et al., 2004). Il a également été constaté que la fumée des incendies de forêts boréales peut pénétrer profondément dans la stratosphère (Fromm et al., 2005), où les temps de résidence pourraient être assez longs pour avoir un impact significatif sur la perte de l'ozone stratosphérique polaire. Selon sa composition en aérosols, la fumée peut réchauffer l'atmosphère en altitude mais refroidir la surface (Robock, 1991).



Fig. 1.5 – Photos du 26 avril 2006 (haut), quand la fumée provenant de feux agricoles d'Europe de l'Est a été transporté au-dessus de la station de Zeppelin au Spitzberg (Norvège), et du 2 mai 2006 (bas) (Images d'A.-C. Engvall, Stockholm University).

Les deux inventaires d'émissions présentés ici, EDGAR (Emissions Database for Global Atmospheric Research) (Olivier and Berdowski, 2001) pour les sources anthropiques et FLAMBE (Fire Locating and Monitoring of Burning Emissions) (Reid et al., 2009) pour les feux de biomasse, mettent en évidence la localisation des principales sources de CO influençant l'Hémisphère Nord. Elles sont situées, par ordre décroissant, en Asie, en Amérique du Nord et en Europe. Les émissions anthropiques émettent 482 Tg de CO pour l'année 2000 à comparer aux 28 Tg de CO émis par les feux de biomasse en juillet 2008 dans l'Hémisphère Nord (respectivement 549 Tg et 145 Tg pour l'ensemble du globe).

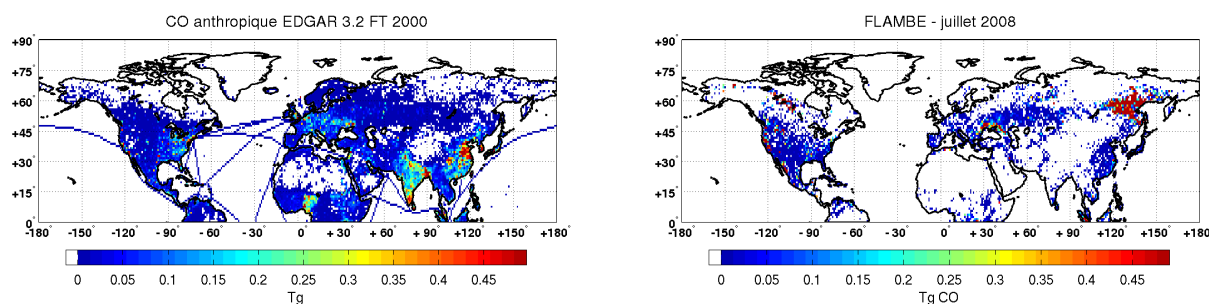


Fig. 1.6 – Emissions anthropiques de CO (à gauche) provenant de l'inventaire d'émissions EDGAR pour l'année 2000, et émissions de juillet 2008 de feux de biomasses (à droite) provenant de l'inventaire FLAMBE utilisé lors de la campagne ARCTAS (cf. section 1.7.2), moyennées sur des grilles de  $1^\circ \times 1^\circ$ .

En plus du CO, d'autres gaz émis aux moyennes latitudes (cf. section 1.3.1) comme le  $\text{CH}_4$  ou à moindre mesure les  $\text{NO}_x$  sont transportés sur de longues distances et participent à la pollution en Arctique (description dans la section 1.4.5). Les émissions biogéniques influencent aussi le niveau de pollution en Arctique. La végétation émet des COV tel que l'acétone, l'acéthaldéhyde, l'isoprène, ... (Villanueva-Fierro et al., 2004) qui peuvent être transportés ou former des polluants secondaires transportés en Arctique. La quantité totale de COV émis par la végétation est de 1150

Tg C/an (Guenther et al., 1995), représentant environ 90% des émissions de COV de surface (comprenant les émissions anthropiques).

Plusieurs phénomènes chimiques propres à la troposphère de l'Arctique ont aussi été trouvés récemment. L'ozone et le mercure peuvent être presque instantanément et complètement supprimés lors du lever de soleil polaire (Oltmans, 1981; Barrie et al, 1988; Schroeder et al, 1998) à la suite de la chimie du brome catalytique (BrO). Les mesures par satellite montrent l'existence de colonnes totales de BrO élevées au moment des événements d'appauvrissement en ozone et en mercure (Wagner et Platt, 1998; Frieß et al., 2004). Cependant, l'origine du brome n'a pas encore été précisée. En outre, on ne sait pas si le brome se trouve exclusivement à proximité de la surface, ou s'il peut aussi exister dans la troposphère libre, avec des conséquences éventuellement importantes pour la chimie de l'atmosphère en Arctique. Une autre découverte récente est le flux d'oxydes d'azote de la couverture neigeuse dans la couche limite de l'Arctique (Honrath et al., 1999). Une caractéristique unique à des températures froides de la troposphère de l'Arctique est que la plupart de l'azote réactif est stocké sous des formes organiques (par exemple, le nitrate de peroxy acétyl, PAN) (Singh et al., 1992). Toutefois, s'il est exporté dans des régions plus chaudes de la troposphère, le PAN est facilement décomposé pour produire des oxydes d'azote et conduire à la formation d'ozone. Tous les phénomènes décrits ci-dessus sont fortement influencés par le couplage des processus d'échange de surface, le transport vertical, unique chimie de l'atmosphère de l'Arctique, et à l'importation et l'exportation à partir des régions aux latitudes moyennes. Ce couplage ne peut être étudié sur un site ou par une plate-forme unique, mais doit plutôt être étudié par une approche plus large en utilisant des mesures à la surface, à bord des navires et des aéronefs et des satellites, et des modèles comme outils d'intégration, tels que suggérée par le projet POLARCAT (décrit plus loin dans la partie 1.7).

La pollution atmosphérique dans cette région a probablement un impact sur la santé de la population et sur le climat par le biais des effets radiatifs directs ou indirects tels que la fonte de la glace de mer en été, résultant du dépôt de carbone suie sur la neige et la glace (Law et Stohl, 2007)

De plus, un changement dans la circulation atmosphérique peut entraîner une modification de la perte de glace modifiant ainsi le climat. Par exemple, le taux de perte de glace a ralenti dans la première moitié de juillet 2008 (figure 1.2), principalement en raison d'un changement dans la circulation atmosphérique. En juin 2010, la circulation dans l'atmosphère arctique n'a pas fonctionné normalement et a été remplacée par des systèmes de basses pressions dans le Nord de l'Eurasie et dans le centre de l'Océan Arctique (source NSIDC : <http://nsidc.org/>).

L'augmentation du trafic maritime en Arctique pourrait aussi provoquer des pics d'ozone de 40-60 ppbv (normalement observés en zone urbaine), liés aux émissions de gaz par les bateaux comme le CO, le monoxyde d'azote (NO) ou le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) (Granier et al., 2006).

### 1.3.3 Historiques des mesures en Arctique

Depuis des siècles plusieurs pays se sont intéressés aux mesures météorologiques, climatiques et de la composition chimique de l'atmosphère en Arctique. Mais en raison d'un environnement hostile il a toujours été difficile d'implanter des systèmes d'observations.

Les premières observations météorologiques ont commencé à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle dans le secteur de l'Atlantique (Tabony, 1981). Au Nord de la latitude 65°N, les premières observations systématiques du climat, ont été faites à Tornio, en Finlande entre 1737 et 1739 et des stations météorologiques ont été établies autour de 1850. La première station dans le Nord de la Russie a été établie à Arkhangelsk en 1813. Les observations météorologiques dans le Sud de l'Alaska (à Sitka, 57°N) ont été faites en 1828. La plupart des réseaux météorologiques dans le centre et le Nord de

l'Alaska ont été créés dans les années 1920, avec la première station, Kotzebue, ouverte en 1897. A Svalbard (Spitzberg), la première station météorologique permanente a été créée en 1911. Dans le Nord du Canada, les observations systématiques météorologiques ont commencé dans les années 1940. Ainsi les pays nordiques (Canada, Etats-Unis, Russie) ont une quantité importante d'archives de mesures *in situ* bien que le nombre de stations météorologiques ait légèrement diminué dans les réseaux canadiens et russes dans les années 1990 pour des raisons économiques (ACIA, 2005).

Durant ces dernières décennies de nombreuses mesures de surface et *in situ* ont été effectuées en Arctique à partir des stations sol, des avions et des plates-formes sur des ballons, fournissant des observations de plusieurs espèces traces. Des campagnes intensives sur le terrain utilisant des avions instrumentés mesurent souvent assez d'espèces pour permettre une analyse détaillée de la composition chimique des masses d'air aussi bien en Arctique qu'au-dessus des régions sources. Plusieurs campagnes ont échantillonné par le passé des événements de transport de pollution telles que l'Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE) en 1988 (Harriss et al., 1992), la Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) en 2000 (Atlas et al., 2003) et l'International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT) en 2004 (Fehsenfeld et al., 2006).

## 1.4 Dynamique de la troposphère

La dynamique atmosphérique joue un rôle important dans la distribution des espèces chimiques notamment par les processus de transport et la distribution des températures et de pressions. Un grand nombre de composés chimiques peuvent être détectés loin de leur source. Ainsi une pollution régionale peut avoir un impact important sur la composition chimique globale.

Dans cette section nous allons établir certaines notions de dynamique atmosphérique afin de mieux comprendre les processus de transport de la pollution.

### 1.4.1 La circulation générale troposphérique

Dans l'Hémisphère Nord, la circulation se résume par trois cellules : la cellule de Hadley qui est l'extension de la circulation méridienne mais limitée à 30°N, la cellule de Ferrel, qui est moins intense que la précédente, et qui va de 30°N à 60°N et enfin la cellule polaire au-dessus des 60° (figure 1.7). Dans l'Hémisphère Sud, cette circulation se fait symétriquement. Les limites de la cellule de Hadley sont marquées par les courant-jets subtropicaux. Cette cellule brasse des quantités importantes d'air cependant les vitesses associées sont faibles (transport de l'ordre de 70-80 jours). Donc cette cellule constitue une circulation secondaire de la circulation principale zonale.

En plus de ces mouvements, la force de Coriolis entraîne une déviation de la circulation atmosphérique vers l'Est dans l'Hémisphère Nord et vers l'Ouest dans l'Hémisphère Sud. Cette force crée dans les régions intertropicales (30°S < latitude < 30°N) les vents alizés (vents d'Est), et dans les moyennes latitudes les vents d'Ouest. Les vents zonaux sont de l'ordre de 10 m/s, il ne faut donc que quelques semaines, à une latitude donnée, pour qu'une masse d'air fasse le tour de la Terre (Stohl et Eckhardt, 2004) contre environ un mois pour un transport méridien. Les différentes échelles de temps du transport horizontal dans la troposphère sont résumées sur la figure 1.8.

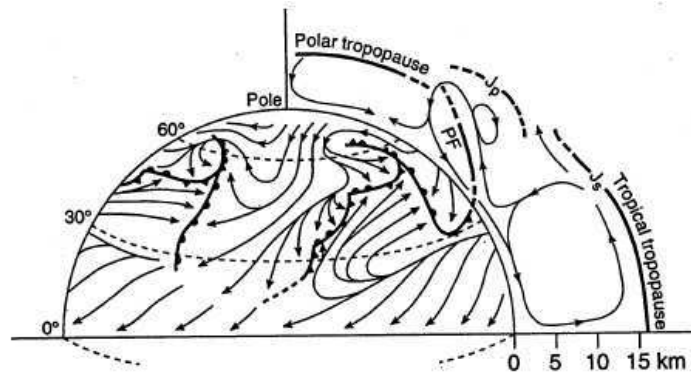


Fig. 1.7 – Schéma idéalisé de la circulation troposphérique. Les vents de surfaces typiques de l'Hémisphère Nord sont notés par les flèches. Les lignes épaisses avec les triangles représentent les fronts chauds et les lignes épaisses avec les demi-ronds, les fronts froids. Les notations PF,  $J_p$  et  $J_s$  sont respectivement pour le front polaire (Polar Front en anglais), le jet-stream polaire et le jet-stream subtropical (Brasseur et al., 1999).

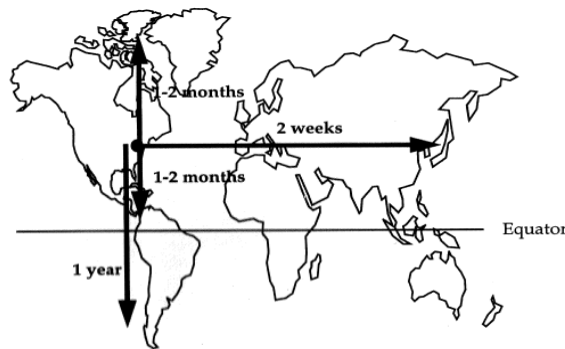


Fig. 1.8 – Schéma de l'échelle du temps de transport horizontal dans la troposphère (Jacob et al., 1999).

Cependant les mouvements méridiens s'effectuent plus difficilement de Pôle à Pôle (environ un an) à cause de la présence de la Zone de Convergence Inter-Tropicale (ZCIT). Il représente l'équateur météorologique. La ZCIT est une zone instable qui sépare la troposphère tropicale et est séparée en deux régions (Nord et Sud). Cette zone se déplace avec les saisons. De décembre à mai il y a décalage de la ZCIT au Sud de l'équateur alors que de juin à novembre elle se déplace vers le Nord. Au-dessus des zones africaines et indiennes, la ZCIT possède une forte fluctuation principalement à cause du relief. En revanche, en zones pacifique et atlantique, elle reste relativement stable (zone océanique). C'est une zone de rencontre entre les vents chauds de surface (appelés alizés) des deux Hémisphères.

Les moyennes et hautes latitudes sont aussi caractérisées par la présence d'une zone de convergence des masses d'air nommée front. Le front polaire, par exemple, est lié à la rencontre des masses d'air chaudes tropicales et les masses d'air froides polaires. Tout comme la ZCIT, ce front n'est pas une ligne continue et évolue selon les saisons et dépend des conditions météorologiques (pressions, températures).

Les masses d'air adjacentes à ces fronts ont généralement des densités différentes (air froid ou chaud) et les fronts sont donc accompagnés d'un gradient de pression très important. Sous l'action de la force de Coriolis, un écoulement se met en place. Cet écoulement reste localisé au niveau où la plus forte valeur du gradient de pression se situe, donnant à l'écoulement la forme de « jet ». Le jet le plus important dans l'atmosphère est le jet polaire localisé autour de  $45^\circ\text{N}$ , à la limite entre les

masses d'air polaires et les masses d'air d'origine subtropicale (figure 1.7).

Il est aussi à noter que ce schéma de circulation atmosphérique générale est influencé par d'autres facteurs tels que la circulation générale océanique, ainsi que les hétérogénéités de la surface de la Terre (répartition entre les océans et les continents, présence de relief). Par exemple au-dessus de l'Atlantique Nord on peut voir passer quotidiennement des dépressions et des anticyclones. Ces systèmes atmosphériques semi-permanents sont causés par la circulation stable des courants marins dans cet océan (Dérive Nord Atlantique, Courant du Labrador et Gulf Stream). Ainsi l'indice de l'Oscillation Nord-Atlantique (ONA) est calculé chaque année afin de caractériser ces mouvements. L'indice ONA mesure la différence de pression atmosphérique entre l'Anticyclone des Açores et la dépression d'Islande. Cette différence est reliée à l'Oscillation Arctique dont elle est une sous-section.

## 1.4.2 Les instabilités convective et barocline

Deux mécanismes importants entraînent des mouvements verticaux dans la troposphère. Il s'agit de l'instabilité barocline qui est fortement liée à l'activité frontale dans la troposphère et l'instabilité convective qui est un processus encore plus local.

### *Convection*

La surface de la Terre reçoit le rayonnement solaire, qu'elle absorbe plus efficacement que l'atmosphère. Le réchauffement important de la surface et le refroidissement radiatif de la moyenne et haute troposphère constituent un forçage radiatif important qui déstabilise la troposphère. Afin de rétablir un équilibre, des processus convectifs se créent. Une masse d'air chaude devient plus légère que son environnement et s'élève. Pendant ce mouvement ascendant, l'air se détend sous l'effet de la pression et puis va se refroidir. Ce mouvement va se poursuivre jusqu'à ce que la température de la masse d'air ait atteint celle du milieu environnant. Dans le cas d'une masse d'air plus froide que l'air ambiant, l'air plus lourd va descendre puis se comprimer et se réchauffer dans un mouvement subsident. L'ampleur du mouvement dépend de l'échauffement de l'air à l'origine. Ce phénomène de convection est fortement accentué par la présence de vapeur d'eau. Lorsque les masses d'air humide s'élèvent, la condensation de la vapeur d'eau libère de la chaleur latente qui ralentit le refroidissement et augmente ainsi l'amplitude du mouvement vertical. Des nuages se forment durant ce mouvement et sont nommés nuages convectifs. De plus, la condensation peut être également être à l'origine de la convection c'est-à-dire qu'elle est elle-même source de chaleur interne. C'est ce qui peut se passer notamment en montagne quand une masse d'air monte en altitude.

La convection est un processus qui se produit à méso-échelle. C'est-à-dire que la convection peut se produire sur des échelles allant de quelques  $\text{km}^2$  à plusieurs dizaines de  $\text{km}^2$ , et peut s'étendre de la surface de la Terre jusqu'à la tropopause. Elle est généralement caractérisée par de petites régions de mouvements ascendants et de grandes régions de mouvements subsidents compensatoires dans l'environnement du nuage. Dans les tropiques, le mélange des masses d'air est plus global puisqu'une partie de l'air forcé vers le haut voyage dans le Nord pour devenir une partie de la cellule de Hadley (décrite dans la section 1.4.1).

La convection est donc un processus de mélange des masses d'air troposphériques très efficace, permettant le transport des constituants traces. Elle peut également engendrer une modification chimique des masses d'air par la chimie hétérogène en phase aqueuse dans les nuages.



### *Instabilité barocline*

L'instabilité barocline est liée à un gradient horizontal, initialement latitudinal, de température, qui, dû à un excès de chaleur au niveau des tropiques par rapport aux pôles, modifie la circulation des masses d'air afin de rétablir l'équilibre en transportant l'excès d'énergie depuis les régions excédentaires vers les régions déficitaires. En effet les tropiques reçoivent plus d'énergie solaire qu'elles n'en réémettent à l'inverse des Pôles.

L'instabilité barocline permet le développement d'ondes atmosphériques, principalement dans le flux d'Ouest aux moyennes latitudes des deux hémisphères. La perturbation barocline de l'atmosphère modifie la circulation des masses d'air, avec des perturbations de type ondulatoire (e.g. les ondes de Rossby) dans la moyenne et haute troposphère aux moyennes latitudes et la formation de centres de basses pressions fermés à la surface, avec les fronts associés (figure 1.9). A noter que les montagnes comme l'Himalaya ou les Rocheuses ont aussi un rôle important dans la formation des ondes de Rossby. Les mouvements verticaux sont aussi perturbés par des mouvements d'ascendance au niveau des fronts chauds. Ces processus de transport vertical non convectif sont plus lents que les processus convectifs mais contribuent tout de même fortement au mélange des masses d'air, notamment aux moyennes latitudes. Plus globalement, ils entraînent un écoulement d'air froid vers l'équateur et vers le bas, et d'air chaud vers le pôle et vers le haut. Les systèmes frontaux s'accompagnent aussi de courants secs provoquant l'injection d'air stratosphérique dans la troposphère et des mouvements d'advection froide permettant le mélange de la couche limite avec la troposphère mais à moindre altitude que les courants d'advection chaude.

Ainsi le courant sec apporte de l'air sec et riche en ozone dans la troposphère. Le mouvement d'advection froide est associé à des masses d'air saturées en humidité et dont l'activité photochimique est généralement inhibée par la présence des nuages, à cause de la perte d'espèces par lessivage. Et le mouvement d'advection chaude présente des masses d'air ayant une forte activité photochimique (malgré la présence du processus de lessivage).

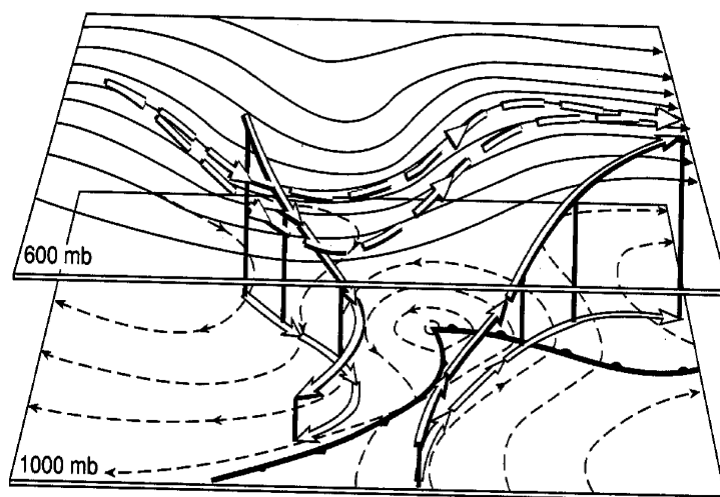


Fig. 1.9 - Schéma de la circulation des masses d'air par rapport aux perturbations baroclines aux moyennes latitudes. D'après Brasseur et al. (1999).

### 1.4.3 La couche limite atmosphérique

La hauteur de la CLA est liée à la structure de l'atmosphère et aux flux de chaleur et de vapeur d'eau à la surface.

La CLA présente un cycle diurne régulier, lié au lever et au coucher du Soleil. Cependant ce cycle peut être déstabilisé par certaines situations météorologiques, telles que la présence de masses d'air très instables provoquant des perturbations dans toute la troposphère et pouvant faire disparaître la couche limite au profit d'une turbulence généralisée (Delmas et al., 2005). Pendant la nuit, la Terre se refroidit en émettant un rayonnement infrarouge (cf. Chapitre 2) alors qu'aucun rayonnement solaire n'est reçu. La température de la surface de la Terre est donc plus faible que celle de l'air situé dans les couches supérieures, directement attenantes. L'air situé près de la surface se refroidit et la couche limite devient stable. Mais lorsque le soleil se lève, la surface est de plus en plus fortement chauffée, les cellules thermiques se développent alors de plus en plus et pénètrent plus profondément dans l'atmosphère. Quelques temps avant le coucher du Soleil, une couche stable se forme de nouveau à la surface. Au dessus, une couche légèrement stable se forme (couche résiduelle) à partir de l'ancienne couche limite convective. Les propriétés de la CLA dépendent fortement des conditions selon les régions. Ainsi la CLA en Arctique va par exemple être plus basse et plus sèche que la CLA tropicale.

Dans la couche limite, l'écoulement de l'air est freiné par la rugosité de la surface, le relief, les vagues. Le vent y est par conséquent moins fort, mais aussi très turbulent. Cette turbulence est plus ou moins marquée selon le type de surface sur laquelle circule l'air (l'écoulement est moins turbulent sur mer que sur terre).

Dans la couche limite, les échanges vont de quelques heures à quelques jours (Brasseur et al., 1999) pour une vitesse d'entraînement entre 0.10 et 0.20 m/s (Stull, 1988) et une hauteur de couche de 100 m à 3 km. Cependant, lors d'importants mouvements de convection, la couche limite peut être entièrement déchargée en moins d'une heure (Brasseur et al., 1999).

### 1.4.4 Les échanges stratosphère-troposphère

La durée de ces échanges (STE pour Stratosphere Troposphere Exchange en anglais) est très variable selon leur situation géographique. Seulement 2% de l'air troposphérique est composé d'air stratosphérique ayant résidé moins d'un jour (James et al., 2003). Et en moyenne le temps de résidence de l'air stratosphérique varie entre 1 et 5 ans (Pisso et al., 2010).

Aux tropiques les échanges se font par une ascension de l'air dans les cellules d'Hadley de la surface jusqu'à la troposphère supérieure (convection profonde). Au-dessus, la circulation de Brewer-Dobson permet une montée lente dans la stratosphère. L'air de la troposphère supérieure est chauffé ce qui provoque une montée lente vers la très basse stratosphère tropicale. Le taux net de chauffage radiatif de l'atmosphère atteint à partir d'environ 14 km une valeur positive entraînant cette montée non adiabatique.

La circulation de Brewer-Dobson agit comme une pompe qui retire l'air au niveau des tropiques puis le réinjecte aux moyennes latitudes. L'air redescend alors aux niveaux des moyennes et hautes latitudes à cause de son refroidissement. Cette circulation peut prendre plusieurs mois voire plusieurs années. C'est pour cela qu'on utilise le terme d'âge de l'air. Une masse d'air va avoir l'âge 0 lors de son entrée dans la stratosphère. Cette datation dépend de la région de la stratosphère où l'on se trouve.

Cependant, outre ces mouvements globaux de longue durée, il en existe d'autres localisés plus rapides qui viennent s'y superposer (figure 1.10), comme une montée directe depuis la troposphère

dans la très basse stratosphère aux moyennes latitudes (Stohl et al., 2003) comme avec des injections liées à des feux de forêts (Jost et al., 2004). De plus, la stratosphère est le siège d'une circulation entre la haute troposphère tropicale et la basse stratosphère de moyennes et hautes latitudes. Et enfin dans la basse stratosphère il existe un transport latitudinal entre les couches isentropiques (températures potentielles constantes) 380 et 450 K.

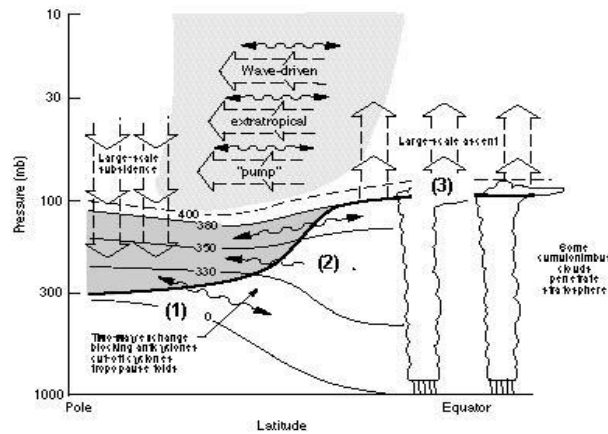


Fig. 1.10 – La tropopause est représentée par la ligne épaisse et les surfaces isentropes (température potentielle constante) par les lignes fines. Greffé à la circulation à grande échelle, des échanges locaux ont lieu : 1) une montée directe au niveau des moyennes latitudes, 2) des échanges le long des surfaces quasi-isentropiques entre les tropiques la basse stratosphère et 3) un mouvement latitudinal entre les surfaces 380-450 K (d'après Holton et al., 1995).

### 1.4.5 Transport à longue distance des polluants en Arctique : l'origine de la pollution

Comme défini dans la section 1.3.2, l'Arctique reçoit la pollution des autres continents du fait du transport à longue distance de polluants. Ces polluants ont des sources anthropiques et naturelles d'Europe, d'Amérique du Nord et d'Asie. Il s'effectue aussi bien dans la couche limite que dans les hautes altitudes.

#### *Le dôme et le front arctique*

Les surfaces isentropiques forment un dôme fermé au-dessus de l'Arctique avec une valeur minimum dans la CLA arctique (Klonecki, et al. 2003). Cela isole la basse troposphère arctique du reste de l'atmosphère par une barrière, appelée « front arctique ». Les météorologistes ont démontré qu'une région source de pollution impacte sur les basses couches de l'Arctique en hiver, elle doit alors avoir les mêmes températures potentielles que les couches du brouillard arctique (Barrie, 1986). Cela exclu donc la plupart de sources de pollution du globe car elles sont trop chaudes. Le front arctique se situe en moyenne vers 50°N en janvier mais peut épisodiquement se situer plus au Sud (Barrie, 1986) et vers 70°N en été (AMAP, 2006).

#### *Transport dans la couche limite*

En hiver la température de surface devient extrêmement basse, ce qui permet une stratification thermique stable réduisant l'échange turbulent et donc le dépôt sec (Stohl, 2006). L'intensité de la turbulence augmente au-dessus de l'eau ce qui est rare en hiver. L'extrême sécheresse de la

troposphère arctique minimise aussi le dépôt humide et permet donc une longue durée de vie des aérosols et de certains gaz en hiver d'où l'apparition du brouillard arctique.

En termes de transport intercontinental, le transport dans la CLA est plus lent à cause du mélange de la pollution avec l'air ambiant. Ajouté à l'argument thermodynamique cela explique qu'en Arctique la pollution de surface est dominée en hiver par des émissions européennes et dans une moindre mesure d'Asie et non d'Amérique du Nord (Shindell et al., 2008). En effet les masses d'air venant du Nord de l'Eurasie correspondent au passage principal dans le dôme polaire dû au refroidissement adiabatique de l'air traversant les surfaces enneigées. A l'inverse, les masses d'air fortement polluées venant de la côte Est d'Amérique du Nord sont chauffées diabaticquement à cause des fréquents courants d'advection chaude au-dessus de l'Océan Atlantique Nord (Klonecki, 2003). Les masses d'air du Sud-Est de l'Asie sont localisées à des températures potentielles plus importantes que celles d'Amérique du Nord et ne sont donc pas considérées comme la source du brouillard arctique. Par contre il y a plusieurs années, l'hypothèse d'émission venant d'un désert en Asie comme une source des couches de brouillard arctique avait été considérée (Rahn et al., 1977). En été, le front arctique est plus faible expliquant la diversification des sources de pollution.

Les STE peuvent aussi être une source de l'augmentation des gaz traces dans la CLA. C'est ce qu'on appelle l'intrusion sèche. Mais en même temps la fréquence des STE atteignant la basse troposphère en Arctique est faible (1%) (Stohl, 2006). En effet, les températures potentielles dans la basse stratosphère sont plus importantes que dans les masses d'air venant des régions émettrices de pollution de moyennes latitudes et donc nécessitent plus de refroidissement adiabatique de l'air stratosphérique pour pénétrer dans le dôme polaire (Stohl, 2006). Donc la raison de ces augmentations d'ozone stratosphérique dans la CLA arctique est encore un phénomène mal compris. Cet air stratosphérique est sans doute injecté à moyenne latitude puis mélangé dans la CLA du dôme polaire (Stohl, 2006).

### ***Transport dans la troposphère libre***

A plus hautes altitudes, à travers les courants jets, les polluants peuvent faire le tour de la Terre en presque 2 semaines. Pour cela il faut que ces polluants soient injectés à de hautes altitudes, soit par les systèmes frontaux, soit par convection profonde. Les systèmes frontaux sont souvent présents au-dessus des continents américain et asiatique, avec une intensité moindre en été (Eckhardt et al., 2004). Ajouté à l'isolement décroissant avec l'altitude de la troposphère arctique, l'influence en Arctique de ces émissions s'accroît avec l'altitude en hiver (Klonecki et al., 2003 et Shindell et al., 2008). A l'inverse, en été, le processus de convection profonde est important sur ces deux continents. Par contre, en Europe ces deux phénomènes sont plus rares. Pour les émissions provenant des feux, l'injection dans la haute troposphère, est liée à un phénomène indépendant appelé pyro-convection. Ce phénomène est lié à la modification des processus radiatifs due à l'absorption par les aérosols suies et aux hautes températures produites. Cependant la connaissance de ces hauteurs d'injection est encore imprécise. Dans la littérature cette hauteur peut varier entre 2 et 6 km (Damoah et al., 2004; Stohl et al., 2006; Turquety et al., 2007).

De plus le transport venant de la stratosphère dans la troposphère libre arctique joue aussi un rôle important. Des mesures ont aussi déjà montré une forte influence des masses d'air stratosphériques dans les concentrations d'ozone dans la troposphère libre arctique (Dibb et al., 2003). On sait que les foliations de la tropopause sont fréquentes sur le front polaire et peuvent se dérouler sur le front arctique.

### ***L'Oscillation Nord Atlantique***

Le transport de la pollution en Arctique va aussi varier avec l'Oscillation Nord Atlantique.

Durant la phase positive de l'ONA, en été, le transport des masses d'air des trois continents de l'Hémisphère Nord (Europe, Amérique du Nord, et Asie) en Arctique est augmenté, provoquant des niveaux de pollution en Arctique plus important (Duncan et Bey, 2004). L'étude des changements de l'ONA permet ainsi d'étudier les tendances de la pollution en Arctique.

## 1.5 L'ozone troposphérique

### 1.5.1 Pourquoi étudier l'ozone ?

L'ozone est situé principalement, à 90%, dans la stratosphère. Cet ozone est vital pour la santé de la faune et de la flore ainsi que celle de l'Homme car il nous protège des rayons ultraviolets UV-B du soleil.

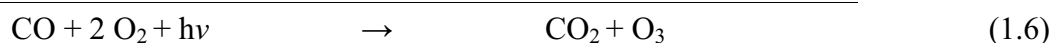
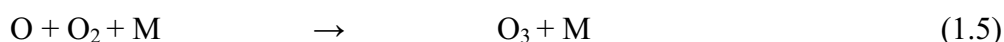
A l'opposé, l'ozone troposphérique étudié dans ma thèse, qui représente donc que 10% de la masse totale de l'ozone atmosphérique, peut nous être nuisible. A forte concentration, selon la norme de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), une exposition de plus de 8 heures au-dessus de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\sim 50$  ppb) est nocive pour la santé. L'ozone peut causer des gênes respiratoires, des irritations, ou peut même provoquer des décès. Cependant l'ozone est un polluant secondaire. Cela signifie qu'il n'est pas émis directement mais qu'il est produit suite à des réactions chimiques avec des polluants primaires. Les parties suivantes sont basées sur les ouvrages de Brasseur et al. (1999); Jacob (1999) et Delmas et al. (2005).

Les principaux précurseurs de l'ozone, sont les oxydes d'azote, les composés carbonés (CO et  $\text{CH}_4$ ) et les Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM).

### 1.5.2 Les précurseurs de l'ozone

#### *Le CO*

Le monoxyde de carbone est un gaz toxique (en milieu confiné) principalement produit par la combustion incomplète d'énergies fossiles venant de l'industrie, du trafic automobile, du système du chauffage domestique ou encore de la combustion de la végétation comme les feux de forêts (Badr and Probert, 1995). Il est aussi produit dans l'atmosphère par l'oxydation du méthane ou des composés organiques volatils non méthaniques par le radical hydroxyle OH. Il est utilisé comme un traceur du transport de la pollution dû à sa longue durée de vie, de l'ordre de plusieurs semaines, dans la basse atmosphère. Son principal puits est la réaction avec OH (1.1), ce qui lui donne un rôle important dans la capacité oxydante de l'atmosphère, régulant ainsi les concentrations de  $\text{CH}_4$ . En plus d'être un bon traceur, le CO est alors un précurseur important de la production photochimique de l'ozone, en présence de monoxyde d'azote (1.6).



La distribution verticale du CO est schématisée avec la figure 1.11.

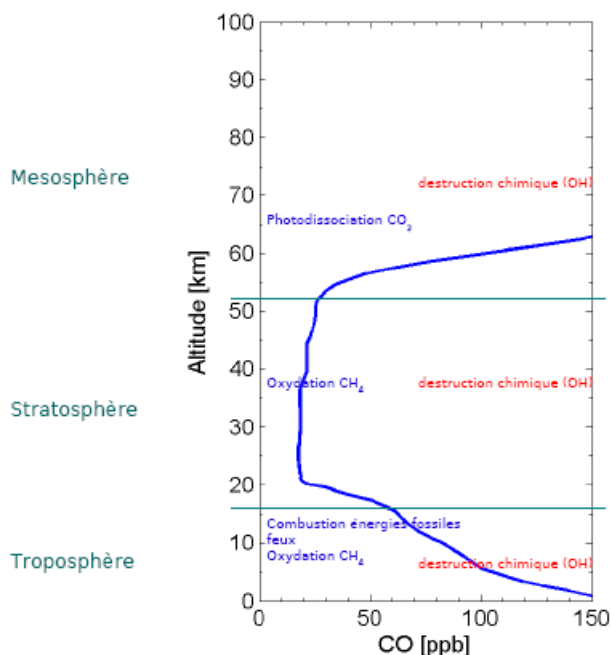


Fig. 1.11 – Profil schématisique du CO avec les différentes sources (bleues) et puits (rouges) en fonction de l'altitude d'après Clerbaux et al. (2008).

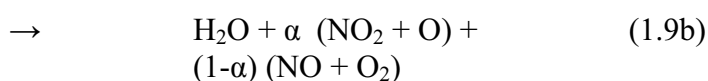
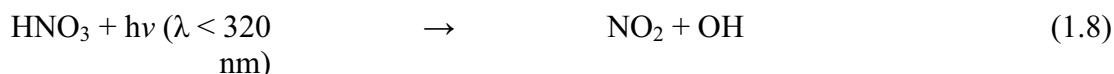
### Les NO<sub>x</sub>

Les composés azotés sont principalement émis sous la forme de NO qui s'équilibre photochimiquement avec NO<sub>2</sub> dans les minutes suivant leur émission. Les NO<sub>x</sub> sont des espèces assez réactives et ont une durée de vie de quelques heures dans la basse troposphère et quelques jours en haute troposphère. Les sources sont principalement anthropiques, que ce soit la combustion d'énergie fossile (comme avec le trafic automobile) ou de la biomasse. De plus les NO<sub>x</sub> peuvent être émis par les sols ou les éclairs. Dans une moindre mesure, les rejets d'avions ou de bateaux produisent également de fortes concentrations, qui restent néanmoins négligeables à l'échelle globale mais peuvent être importantes à l'échelle locale.

Le NO<sub>2</sub> peut être oxydé et produire de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et du peroxy acetyl nitrate (PAN ou CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). Ainsi ces deux espèces représentent des réservoirs de NO<sub>2</sub>. HNO<sub>3</sub> est produit par la réaction :



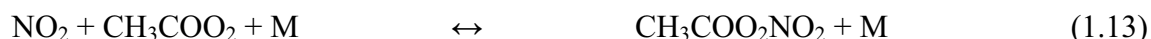
HNO<sub>3</sub> est une espèce stable chimiquement mais est particulièrement soluble et donc facilement lessivable. HNO<sub>3</sub> peut régénérer des NO<sub>x</sub> par photolyse, soit par réaction avec OH :



Mais le taux de photolyse du NO<sub>3</sub> est faible et la constante de vitesse de réaction est lente, si bien

que  $\text{HNO}_3$  est souvent lessivée avant de contribuer réellement à la régénération des  $\text{NO}_x$ . C'est pour cela que la formation de  $\text{HNO}_3$  est considérée comme un des principaux puits de  $\text{NO}_2$ .

La formation de PAN est issue de l'oxydation de  $\text{NO}_2$  en présence d'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), lui-même provenant de l'oxydation de nombreux hydrocarbures possédant au moins deux atomes de carbone :



La dernière réaction est réversible mais la constante de vitesse de la décomposition du PAN en  $\text{NO}_2$  varie grandement avec la température. Le PAN est très stable à basse température mais se décompose rapidement à haute température (temps de vie de l'ordre de plusieurs mois à  $-20^\circ\text{C}$  et 30 minutes à  $25^\circ\text{C}$ ). Le PAN est ainsi considéré comme un réservoir de  $\text{NO}_x$  à basse température.

On regroupe souvent les espèces  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HNO}_3$  et PAN, ainsi que des espèces minoritaires tels que  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3$  et  $\text{HNO}_4$  sous le terme  $\text{NO}_y$ .

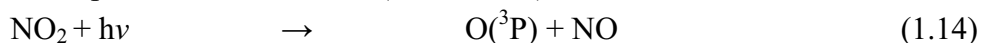
### Les COV

Contrairement au CO (et au  $\text{CH}_4$ ), les COV sont produits majoritairement de façon naturelle par la végétation. L'isoprène et les terpènes sont les principaux hydrocarbures produits. Bien que les émissions d'origine anthropique dues à la combustion de la biomasse et de combustibles fossiles, et à l'évaporation de solvants, soient quantitativement plus faibles que les émissions naturelles, elles sont majoritaires dans les régions polluées. Elles jouent un rôle important dans la qualité de l'air de par leur proximité avec les émissions des  $\text{NO}_x$ , produisant de fortes quantités d' $\text{O}_3$ . De très nombreux COV sont émis ou produits dans l'atmosphère par oxydation d'autres hydrocarbures, et présentent des temps de vie très différents (de quelques minutes à quelques dizaines de jours) suivant la rapidité des réactions d'oxydation par les radicaux OH. Les incertitudes concernant les émissions de COV, représentant 40% en masse des carbones détectés (Delmas et al., 2005), sont particulièrement grandes, notamment pour les COV oxygénés (OCOV) tels que le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), principalement émis par la végétation ou par les feux de biomasse.

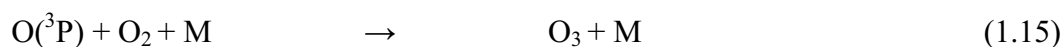
## 1.5.3 Les sources de l'ozone

### Production photochimique

On parle de production photochimique pour les réactions chimiques se produisant principalement sous l'effet du rayonnement solaire. En milieu non pollué (comme en dehors des villes), la seule réaction de production d'ozone est due à la combinaison entre une molécule de dioxygène avec un atome d'oxygène. Dans la troposphère l'atome d'oxygène est à l'état fondamental  $\text{O}(^3\text{P})$ . Cet atome d'oxygène à l'état fondamental est dû à la photodissociation du dioxyde d'azote à des longueurs d'onde proche de l'ultraviolet ( $\lambda < 430 \text{ nm}$ ), ainsi :



Et



La formation photochimique de l'ozone par les réactions (1.14) et (1.15) conduit aussi à la production de dioxyde d'azote, à cause de la rapidité de la réaction (dans laquelle  $\text{O}_3$  est détruit) :



Entre ces trois espèces (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) un équilibre photochimique s'établit, évitant la production nette d'ozone. Cette production est possible si le NO réagit avec un autre constituant formant du NO<sub>2</sub> sans perte d'O<sub>3</sub>. Cette conversion est réalisée grâce aux radicaux hydroperoxyde HO<sub>2</sub> et peroxyde RO<sub>2</sub> (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou un autre groupe organique supérieur) issus de l'oxydation du CH<sub>4</sub>, du CO (cf. équation 1.2) ou des COV :



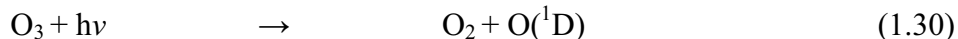
Les réactions (1.16) et (1.17) sont en compétition avec :



Pour que ces radicaux réagissent plutôt avec NO, il faut que le rapport des concentrations entre NO et O<sub>3</sub> soit supérieur à  $2 \times 10^{-4}$ , ce qui correspond à des concentrations de NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) de l'ordre de 10-30 ppt. Cependant durant la nuit si la concentration de NO est trop forte, notamment en milieu urbain (NO > 10 ppb), la réaction de « titration » de l'ozone par NO, détruit l'ozone (cf. équation 1.16). Pour des concentrations faibles en NO, RO<sub>2</sub> réagit avec HO<sub>2</sub> pour former du peroxyde (ROOH). Si ROOH est photolysé, les radicaux RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> sont régénérés. Mais d'autres réactions de dégradation du ROOH existent comme sa réaction avec OH ou la déposition au sol. Lorsque les concentrations de NO<sub>x</sub> sont suffisantes, différentes chaînes de réactions conduisent à la production d'ozone, comme l'oxydation du CO (cf. section 1.5.2) ou du CH<sub>4</sub> :

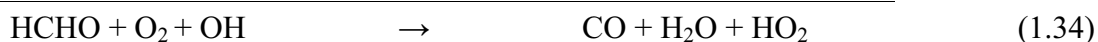


Ces oxydations sont liées à la présence du radical OH. OH est produit par la combinaison de l'atome d'oxygène dans un premier état excité, formé par la photodissociation de l'ozone pour des longueurs inférieures ou égales à 310 nm (1.30), et de la vapeur d'eau (1.31) :



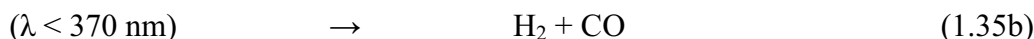
L'oxydation du CO et du CH<sub>4</sub> (1.1 et 1.14) sont très lentes et nécessitent respectivement un mois et dix ans (à 25°C) pour avoir une production d'ozone.

Le formaldéhyde formé (HCHO) peut lui aussi réagir avec OH ou être photodissocié et ensuite former du CO et du radical HO<sub>2</sub> et ainsi produire de l'ozone en présence de NO (1.34 et 1.38) :





ou



En plus de ces réactions, en milieu pollué, l'oxydation des COVNM, est responsable de la production d'ozone en milieu urbain due à la rapidité de la réaction. Pour simplifier les équations, les COVNM sont notés RH. En plus les produits carbonylés (e.g. aldéhyde comme le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde) sont abrégés par la notation R'CHO. La réaction bilan de cette oxydation est :



En conclusion la production d'ozone dans la troposphère est liée à la présence peroxydes radicaux issus de l'oxydation de CO, CH<sub>4</sub>, ou des COV en présence d'OH et de NO<sub>x</sub>. La production d'ozone peut être en régime chimique limité en COV ou NO<sub>x</sub> si l'un des deux constituants est en excès l'un par à l'autre (cf. section 1.5.6).

### ***Intrusion stratosphérique***

Une source non négligeable de l'ozone dans la troposphère est due à des intrusions stratosphériques. Les échanges entre la stratosphère et la troposphère ont déjà été décrits dans la section 1.4.4. Environ 20% de l'ozone troposphérique provient de ces échanges verticaux (Académie des Sciences, 1993). L'intensité de ces changements varie en fonction des saisons, avec des pics en hiver et au printemps, et avec les latitudes. Les échanges se font principalement aux moyennes latitudes. Ces « langues » d'air stratosphérique sont peu larges (< 400 km) mais peuvent s'étaler sur de longues distances (~ 1000 km) le long du courant-jet.

## **1.5.4 Les puits de l'ozone**

Les principaux mécanismes de destruction de l'ozone sont la photodissociation et à moindre mesure les réactions photochimiques avec les COV.

### ***La photodissociation***

La photodissociation peut se produire dans la bande de Huggins ( $\lambda \geq 310 \text{ nm}$ ) ou dans la bande de Hartley ( $\lambda \leq 310 \text{ nm}$ ). Selon ces longueurs d'ondes, l'atome d'oxygène formé se trouve respectivement, soit à l'état fondamental, soit à l'état excité. Mais seule la réaction avec ce dernier est considérée comme un puits de l'ozone puisque l'autre réaction est suivie immédiatement de la recombinaison de l'ozone via la réaction (1.15).



### ***Destruction photochimique***

L'atome excité produit par la réaction (1.40) réagit alors avec la vapeur d'eau pour former le radical OH (1.31). Dans les basses couches de l'atmosphère, où les quantités de vapeur d'eau sont importantes, la destruction de l'ozone est dominée par ces 2 réactions.

Ensuite la destruction de l'O<sub>3</sub> avec les radicaux permet l'interconversion d'OH en HO<sub>2</sub> à

travers les réactions déjà évoquées en (1.19) et (1.20).

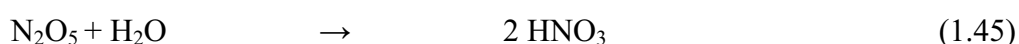
La reconversion de NO en NO<sub>2</sub> par la réaction (1.16) consomme aussi de grandes quantités d'ozone. La nuit, les concentrations des radicaux OH et HO<sub>2</sub> sont faibles et le radical nitrates NO<sub>3</sub> devient le principal oxydant (et donc destructeur d'O<sub>3</sub>). Ce radical est produit par la réaction :



De jour, NO<sub>3</sub> est photolysé en NO et O<sub>2</sub>. La nuit, NO<sub>3</sub> peut aussi être transformé en N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à travers ces réactions :



N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut être ensuite photodissocié (1.44) ou subir une réaction hétérogène avec la vapeur d'eau en présence d'aérosols sulfatés conduisant à la formation d'HNO<sub>3</sub> (1.45) :



### *Les dépôts sec et humide*

A la surface, un autre processus permet la destruction de l'ozone, celui du dépôt sec. L'absorption de l'ozone se fait par la végétation notamment en journée pendant la photosynthèse. Aussi certains de ses précurseurs (HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, PAN, ...) sont déposés directement sur le sol ou la végétation. Ainsi les forêts tropicales absorbent plus d'ozone que d'autres surfaces notamment la glace, les océans ou à moindre mesure les déserts. Pour ces derniers, la vitesse moyenne de dépôt de l'ozone varie entre 0.01 et 0.15 cm/s (Delmas et al., 2005). La vitesse de dépôt de l'ozone peut atteindre des valeurs journalières de l'ordre de 4 mm/s aux moyennes latitudes et de l'ordre de 8 mm/s au niveau des forêts équatoriales (Académie des Sciences, 1993). Les valeurs sont maximales en été.

Les phénomènes de dépôt humide ont lieu dans, ou sous les nuages. Ils incorporent les précipitations (neige et pluie) et parfois les dépôts de brouillard givrant. L'O<sub>3</sub> est indirectement affecté par ce phénomène au travers de HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>4</sub>, ... qui pour rappel sont des espèces considérées comme solubles.

Dans les régions où il neige beaucoup, le dépôt humide est le processus dominant l'incorporation dans la neige. Dans les régions très sèches, le dépôt direct sur la surface de la neige devient important, voir prépondérant. A titre indicatif, avec une accumulation de plus de 20 cm d'eau par an, le dépôt sec devient négligeable devant le dépôt humide. En revanche, en dessous de 10 cm d'eau par an, c'est l'inverse (Delmas et al., 2005).

### 1.5.5 Bilan chimique : production ou destruction nette ?

Ces réactions montrent la complexité du bilan d'ozone. Les phénomènes de production et de destruction présentent de nombreuses rétroactions et sont notamment liés par la présence d'espèces chimiques comme NO, HO<sub>2</sub> ou RO<sub>2</sub>. Par exemple, l'augmentation de l'O<sub>3</sub> provoque une augmentation des quantités d'OH et donc une augmentation des termes de destruction d'O<sub>3</sub>. Mais cette augmentation d'OH provoque aussi une production de RO<sub>2</sub> à travers l'oxydation des COV qui augmente à son tour la production d'O<sub>3</sub>. La définition des termes de production et de destruction de l'ozone est donc difficile et dépend du point de vue adopté ou du cycle considéré.

Le terme de production d'ozone peut être exprimé par l'équation suivante :

$$P(O_3) = (k_{1.18}[RO_2] + k_{1.17}[HO_2]) [NO] \quad (1.46)$$

dominé donc par les réactions (1.17) et (1.18) avec les constantes de vitesse de réaction  $k_{1.17} = 9.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{1.18} = 7.98 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (à 298 K). Les réactions (1.14) à (1.16) ont des taux de transformation plus rapides que les réactions de  $HO_2$  avec  $NO$  ou  $O_3$ . Donc les réactions (1.14) à (1.16) ne produisent qu'une interconversion rapide entre  $NO_2$  et  $O_3$ , ayant, selon les hypothèses choisies, un bilan nul en ozone, alors que les réactions avec  $RO_2$  et  $HO_2$  contrôlent la production locale.

De même, le taux de destruction d'ozone dépend principalement de :

$$L(O_3) = k_{1.31}[H_2O][O^1D] + (k_{1.19}[HO_2] + k_{1.20}[OH]) [O_3] \quad (1.47)$$

Avec les constantes de vitesse de réactions  $k_{1.19} = 2.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{1.20} = 5.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{1.31} = 2.02 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (à 298 K).

La complexité et la non-linéarité de cette chimie justifie l'emploi de modèles chimiques pour simuler ces réactions en présence de différentes espèces chimiques et de la dynamique des masses d'air.

### 1.5.6 Les régimes chimiques

Comme sommairement énoncé dans la section 1.5.3, l'équilibre entre l'ozone et ses précurseurs tels les  $NO_x$  et les COV est un point important pour comprendre les mécanismes de production photochimique de l'ozone. Malgré la complexité et la multitude de réactions, trois régimes chimiques peuvent être identifiés (illustrés par la figure 1.12) :

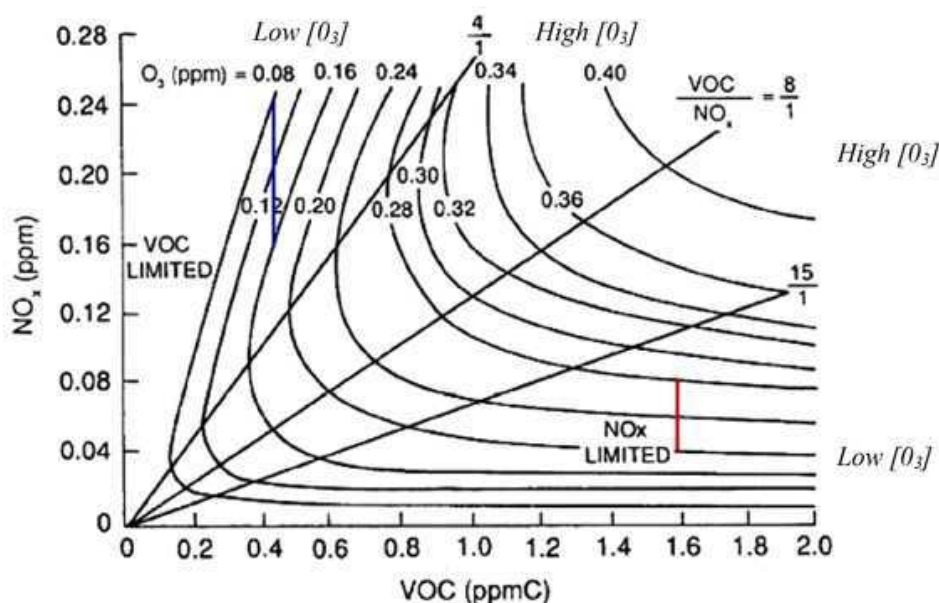


Fig. 1.12 - Régimes chimiques pour l'ozone. Diagramme "isopleths" de concentration d'ozone en fonction du rapport  $NO_x/COV$ . D'après Seinfeld et Pandis (1998).

- Le régime limité en  $NO_x$ , c'est à dire avec de faibles concentrations en  $NO_x$ . Dans ce régime, l'augmentation de  $NO_x$  entraîne une augmentation de l' $O_3$  sans réel influence des COV (zone du trait rouge sur le diagramme).
- Le régime limité en COV ou saturé en  $NO_x$ . A l'inverse du précédent, l'augmentation des  $NO_x$  diminue la concentration en  $O_3$  (zone du trait bleu sur le diagramme).

- Et le régime intermédiaire où la production d'O<sub>3</sub> dépend aussi bien de la concentration en NO<sub>x</sub> ou en COV (zone centrale du diagramme).

Dans les zones non urbanisées, les précurseurs de l'O<sub>3</sub> sont émis en faible quantité ou issus du transport à longue distance de pollution depuis des régions sources ou formés par la reconversion à partir d'espèces comme le PAN ou l'HNO<sub>3</sub>. On se trouve alors dans le régime limité en NO<sub>x</sub> qui est le régime prédominant sur le globe.

En milieu urbain, riche en NO<sub>x</sub> et COV, la production d'O<sub>3</sub> est déterminée par le rapport entre ces deux précurseurs. En agglomération, la production d'O<sub>3</sub> n'est pas forcément optimale puisque la concentration en NO<sub>x</sub> est souvent importante. Mais on constate une production dans les panaches transportés en dehors des zones d'émission due au passage en régime limité en NO<sub>x</sub>. Ainsi en été, on se trouve fréquemment dans des situations où les quantités de NO<sub>x</sub> sont trop importantes en zone urbaine pour avoir une production d'O<sub>3</sub>. Ceci explique que dans des zones urbaines comme l'Ile-de-France, la banlieue connaît des seuils de pollution plus importants que Paris intra-muros. Par exemple, lors de la canicule de 2003, l'agglomération orléanaise a connu son pire pic de pollution en O<sub>3</sub>, dû aux émissions parisiennes (source : Lig'Air). Lors du déplacement des masses d'air, la diminution des concentrations de NO<sub>x</sub> entraîne, en effet une diminution de la destruction de l'O<sub>3</sub> par la réaction avec NO, alors que l'ensemble des autres réactions se poursuit. Le rapport NO<sub>x</sub>/COV est donc très important pour les études de la composition chimique de l'atmosphère à des échelles régionales.

## 1.6 Techniques de mesures de l'atmosphère

Dans cette partie, les différentes mesures de la pollution et de la composition chimique de l'atmosphère sont décrites. La communauté scientifique utilise depuis plusieurs années différents instruments et cette partie donne donc un aperçu, non exhaustif, des avantages et des inconvénients des différentes techniques. En effet, aucun instrument actuel ne permet encore de combiner à la fois des mesures globales, avec une grande précision verticale et en continu.

### 1.6.1 Les mesures sols

Les principaux avantages des stations de mesures au sol sont notamment la continuité des mesures et la précision de ces données. De nombreuses espèces chimiques (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, ...) et des variables géophysiques sont mesurées ainsi. Parmi les nombreuses stations sols, il y a le réseau NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) qui regroupe 70 stations sur l'ensemble du globe ou encore le réseau de la NOAA/CMDL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory) qui en regroupe 22 (Conway et al., 1988). Dans ces réseaux, l'hémisphère Nord est sur-représenté par rapport au Sud à cause du peu de continents et de la difficulté de l'implantation d'instruments dans des pays instables politiquement (figure 1.13).

Le réseau IAOSA (International Arctic Systems for Observing the Atmosphere) regroupant 10 stations, permet de récolter et de coordonner des mesures atmosphériques en Arctique (figure 1.14).

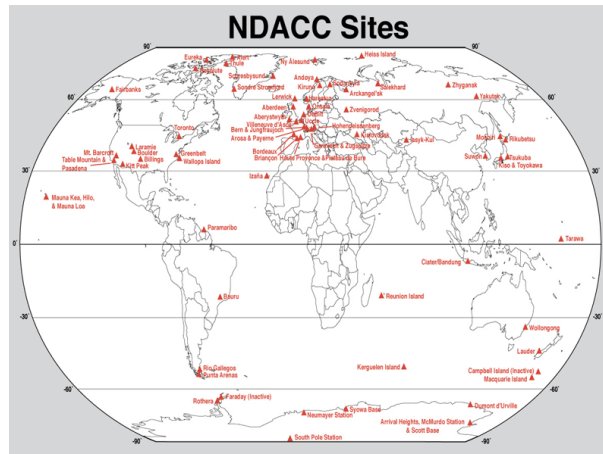


Fig. 1.13 – Cartes des stations sol du réseau NDACC (source NDACC : <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/clickmap/>).

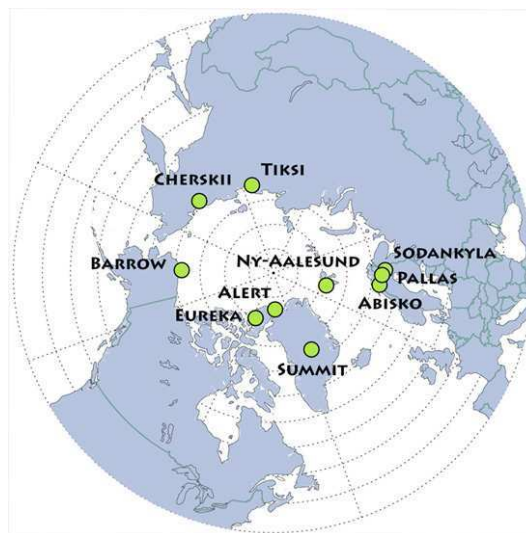


Fig. 1.14 – Cartes des stations sol du réseau IAOSA (source IAOSA : <http://iasoa.org>)

## 1.6.2 Les mesures ballons

En plus des mesures sols, les instruments embarqués à bord de ballons sont aussi couramment utilisés pour sonder l'atmosphère. Ce type de mesure permet d'avoir un sondage vertical avec une grande précision des différentes couches atmosphériques, pouvant atteindre, selon le type d'appareil, les couches stratosphériques. Cependant leur coût est plus important que les stations sols mais reste largement moins onéreux que les missions spatiales. De plus la dérive de certains ballons peut atteindre une semaine, ce qui permet une description détaillée des processus physico-chimique dans les masses d'air.

## 1.6.3 Les mesures aéroportées

Les instruments peuvent aussi être embarqués à bord d'avions. Ceux-ci volent moins haut que des ballons mais ont souvent un rayon d'action plus important (jusqu'à 10000 km pour certains avions) et peuvent transporter plus d'appareils de mesures. Ils échantillonnent la troposphère, de la couche limite à 12 km pouvant atteindre parfois la basse stratosphère (~ 20 km). Cependant lors des vols à haute altitude, les mesures nécessitent une automatiser. Les mesures embarquées sont

généralement déployées lors de campagnes spécifiques qui nécessitent des moyens humains et financiers importants comme lors du projet POLARCAT (Polar Study using Aircraft, Remote Sensing, Surface Measurements and Models, of Climate, Chemistry, Aerosols, and Transport) décrit dans la section 1.7.

D'autres types de mesures sont effectuées automatiquement, comme les instruments placés dans des avions commerciaux, tel qu'anciennement le programme MOZAIC (Measurement of OZone, water vapour, carbon monoxide and nitrogen oxides by Airbus in-service airCraft) (Nédélec et al., 2003) et rebaptisé actuellement IAGOS (Integration of routine Aircraft measurements into a Global Observing System). A travers ces vols, les mesures sont plus régulières mais le nombre d'espèces échantillonnées est limité et toutes les régions ne sont pas représentées, à la différence des campagnes dédiées à certaines régions. De plus lors de ces vols commerciaux, les plans de vols ne sont pas modifiables et empêchent l'étude de phénomènes météorologiques particuliers. Ils sont plutôt adaptés à l'étude de la haute troposphère; les mesures sont effectuées principalement (à 90%) à l'altitude de croisière, le reste étant des profils verticaux obtenus lors des atterrissages et décollages des appareils (Marenco et al., 1998).

### 1.6.4 Les mesures satellitaires

Les mesures décrites précédemment ont l'inconvénient d'être limitées soit spatialement, soit temporellement. Même si la précision est généralement plus faible, les satellites permettent de mesurer une distribution globale et continue de plusieurs gaz traces comme le CO. Ils sont donc les meilleurs témoins du transport à longue distance de la pollution. De nombreuses études utilisent ces observations (e.g. Turquety et al., 2007, 2008, 2009 ; McMillan et al., 2008 ; Fisher et al., 2010; Yurganov et al., 2008 ; Rinsland, et al, 2007). La majorité des instruments satellitaires consacrés à la composition chimique de l'atmosphère repose sur la télédétection passive, qui est une méthode de mesure à distance d'un rayonnement émis par une source naturelle. Ces sources sont principalement le rayonnement solaire ultra-violet (UV) et le rayonnement infrarouge (IR) émis ou diffusé par la surface de la Terre. Les mesures basées sur la télédétection infrarouge seront les seules développées dans cette thèse.

Deux types de sondages atmosphériques sont utilisés. L'observation peut se faire en visée au nadir, c'est à dire que l'instrument balaie l'atmosphère sous le satellite, ou en visée au limbe, l'instrument vise à travers l'atmosphère, tangentielllement à la surface de la Terre. Quelque soit le type de visée, les instruments à bord des satellites ne donnent pas directement les concentrations des espèces chimiques étudiées. Mesurant un rayonnement, il faut passer par des techniques d'inversion afin de restituer des concentrations à partir des spectres.

#### *Le sondage au nadir*

La visée au nadir est utilisée notamment par l'instrument IASI/MetOp (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge / Météorologie OPérationnelle) qui sera décrit dans le Chapitre suivant. Ce type de sondage est généralement utilisé afin d'avoir une meilleure résolution dans la troposphère et une bonne résolution spatiale. De plus l'orbite polaire de MetOp permet d'obtenir une bonne couverture pour l'étude du transport de polluants aux Pôles. De nombreux instruments satellitaires fonctionnent dans l'IR avec des sondages au nadir, tel que MOPITT (Measurements Of Pollution in The Troposphere), TES (Tropospheric Emission Spectrometer) ou AIRS (Atmospheric InfraRed Sounders).

## *Le sondage au limbe*

Les observations au limbe permettent la restitution de profils verticaux avec une meilleure résolution verticale. Cependant ces observations ne peuvent pas atteindre les altitudes situées sous la haute troposphère et leur couverture spatiale est limitée en comparaison avec les observations au nadir. Par exemple, ACE-FTS, l'instrument principal de la mission Atmospheric Chemistry Experiment (ACE), lancé à bord du satellite canadien SCISAT-1 le 12 août 2003 (Bernath et al., 2005), observe des profils verticaux d'une série de gaz traces utilisant des mesures par occultation solaire. MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) lancé en 2002 sur le satellite européen ENVISAT (ENVironmental SATellite) est aussi un autre instrument effectuant ce type de mesures.

## 1.7 Le projet POLARCAT

POLARCAT est un projet international regroupant 18 pays (France, Etats-Unis, Norvège,...). C'est un projet coordonné de campagnes de mesures, d'analyse de données et de modélisation dont le but est d'étudier le transport jusqu'en Arctique de la pollution due aux sources anthropiques et aux feux de forêts boréales, afin de mesurer l'impact de cette pollution sur la composition de l'atmosphère et sur l'évolution du climat dans cette région. Ce projet nous permet de mieux quantifier et comprendre les changements environnementaux et humains, passés et actuels, et donc d'améliorer nos prévisions pour le futur. Il permet aussi de faire progresser notre compréhension des liens entre l'Arctique et le reste de la planète, à plusieurs échelles, et des processus contrôlant ces interactions. En s'appuyant aussi sur la localisation géographique unique, ce projet permet de mettre en place ou de développer des observatoires dans cette région polaire qui sont les premiers témoins de la formation des épisodes de pollution et de l'évolution du climat.

Dans la lignée de campagnes passées (section 1.3.3), des campagnes impliquant plusieurs avions ont donc été menées en 2008 dans le cadre de l'Année Polaire Internationale (API ou IPY en anglais pour International Polar Year), mettant l'accent sur le transport des polluants (gaz trace et des aérosols), les impacts de la pollution sur le climat et les études de la chimie troposphérique Arctique dans le cadre de l'activité l'International Global Atmospheric Chemistry (IGAC). Au sein de POLARCAT, plusieurs campagnes aéroportées ont été effectuées au printemps et en été.

Toutes ces campagnes avaient pour but d'observer la composition de l'atmosphère dans cette région reculée loin des sources d'émission de polluants durant deux saisons (printemps et été). Les expériences nous permettent d'étudier le séjour sur de longues durées des polluants dans cette atmosphère stable et stratifiée, et ainsi étudier les processus de vieillissement en ciblant les masses d'air qui ont passé beaucoup de temps dans l'Arctique. L'Arctique est également utilisé comme un laboratoire naturel pour étudier les processus qui ne peuvent être étudiées ailleurs dans un tel isolement.

L'étude de ce milieu se base sur une approche intégrée, liant des mesures de surface et au sol par télédétection ajoutées à celles effectuées sur un bateau, les observations dans la troposphère libre par un échantillonnage intensif par les avions ou par satellite, des simulations de modèle de chimie et de climat. Elle avait pour but de répondre à des questions précises telles que l'amélioration de la compréhension de la chimie des NO<sub>x</sub>, de l'O<sub>3</sub> ou des HO<sub>x</sub>, mais aussi la compréhension du rôle de chaque région d'émission sur la pollution en Arctique, le rôle des halogènes dans la chimie de la CLA arctique, ...

Les sections suivantes s'attacheront à donner plus de détails sur ces campagnes. Chacune

d'entre elles ayant des objectifs spécifiques.

### 1.7.1 POLARCAT-France et POLARCAT-GRACE

Les campagnes POLARCAT-France ont eu lieu entre le 30 mars et le 14 avril 2008, à Kiruna, au Nord de la Suède, et entre le 30 juin et le 14 juillet 2008 à Kangerlussuaq sur la côte Ouest du Groenland. Les principaux objectifs de la campagne du printemps de POLARCAT-France ont été d'étudier le front arctique, le transport des polluants provenant de l'Europe et de l'Asie (Sibérie) vers l'Arctique et les interactions aérosols-nuages et l'impact des aérosols sur le forçage radiatif (Adam de Villiers et al., 2010). D'autre part, la campagne d'été a été principalement consacrée à l'étude des émissions des feux de forêt boréale et le transport des polluants, ainsi que la détermination de l'impact de ces émissions sur la composition chimique de la troposphère arctique. L'avion français ATR-42 (figure 1.15) a mesuré de manière *in situ* les propriétés des aérosols,  $O_3$ ,  $H_2O$  et  $CO$  ainsi qu'avec des mesures LIDAR (Light Detection And Ranging) pour l' $O_3$  et les aérosols. Pendant les campagnes du printemps et de l'été, quelques vols de validation spécifiques à IASI ont été réalisés. Pour ces vols de validation IASI, l'ATR-42 a effectué des spirales au cours de ces profils. Ces profils ont été réalisés dans la zone de balayage de IASI peu de temps avant ou après le passage du satellite. Dans le même temps (30 juin-18 Juillet 2008) il y a eu le volet allemand de POLARCAT, POLARCAT-GRACE (GReenland Aerosol and Chemistry Experiment) à l'aide l'avion du DLR (Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt), le Falcon-20 (figure 1.15). Ce Falcon-20 a mesuré l' $O_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , PAN,  $NO_y$ ,  $J(NO_2)$  et les concentrations d'aérosols et leur taille.

Au cours de POLARCAT, les vols ont échantillonné une série de masses d'air différentes : des niveaux de fonds, de la pollution anthropique d'Europe et d'Asie (au printemps), d'Amérique du Nord et d'Asie (en été), et des panaches venant de la combustion de biomasse du Canada et de Sibérie, avec souvent, un mélange de panaches anthropiques et de feux de forêt.

### 1.7.2 ARCPAC et ARCTAS

En parallèle la mission Aerosol, Radiation, and Cloud Processes affecting Arctic Climate (ARCPAC) a été menée par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (Warneke et al., 2009). L'expérience a été coordonnée avec la mission POLARCAT et la station de recherche climatique de Barrow (Alaska) de la NOAA. La campagne, basée à Fairbanks, en Alaska, s'est déroulée entre le 3 et 23 avril 2008. Les vols de transit étaient les 3 et 23 avril et les vols recherche ont eu lieu du 11 au 21 avril. La campagne avait pour objectifs l'étude de la chimie, de l'optique et de la microphysique des aérosols et celle des caractéristiques des espèces en phase gazeuse au printemps en Arctique afin de déterminer l'origine des sources (Warneke et al., 2009; Fisher et al., 2010). L'instrumentation à bord de l'avion WP-3D (figure 1.15) était consacrée aux  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_y$ , PANs,  $SO_2$ , COV et les mesures d'halogène. En plus des propriétés microphysiques, des mesures de carbone suie, de caractérisation des aérosols (AMS), et d'extinction optique ont également été faites.

La mission Arctic Research of the Composition of the Troposphere from Aircraft and Satellites (ARCTAS) a été dirigée par la NASA (National Aeronautics and Space Administration) (Jacob et al., 2010) avec des vols effectués au printemps et en été 2008 dans le cadre d'ARCTAS-A et ARCTAS-B avec les avions de la NASA, les DC-8 et P-3B (figure 1.15). Au cours de la campagne du printemps, basée aussi à Fairbanks, en Alaska, les vols dédiés à la détection de la brume arctique, du forçage radiatif des aérosols et aux études de la pollution anthropique, complétaient les objectifs d'ARCPAC. La campagne d'été, située sur la base de Cold Lake au Canada, était axée sur les incendies de forêt boréale et l'impact des transports à longue distance de



ces émissions sur l'atmosphère arctique. A bord du P-3B, des mesures de CO ainsi que des propriétés optiques des aérosols ont été collectées. A bord du DC-8 de nombreuses mesures ont été effectuées, comprenant les propriétés des aérosols, le carbone suie (BC pour black carbone en anglais), le SO<sub>2</sub>, peroxy l'acide acétique, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acétonitrile, le benzène, l'isoprène, le méthanol, le toluène, Hg, CO, O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, HCN, OH, HNO<sub>3</sub>, PAN, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub>, et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Jacob et al., 2010).

### 1.7.3 YAK-AEROSIB

Dans le cadre d'un projet commun franco-russe et en partenariat avec le projet POLARCAT, la campagne YAK-AEROSIB (Airborne Extensive Regional Observations in Siberia), a permis d'effectuer des vols en juillet 2008 avec un avion russe l'Antonov-30 en Sibérie (Paris et al., 2009) (figure 1.15). Cette campagne consistait à la réalisation de deux grandes boucles sur le Nord et le centre de la Sibérie afin d'établir des observations systématiques des composés atmosphériques en moyenne et basse troposphère en Eurasie. Ces mesures ont pour objectifs de décrire la variabilité saisonnière et inter-annuelle des sources et du transport de CO<sub>2</sub>, ainsi que les processus de chimie-transport qui conduisent à la production d'ozone au sein du continent Eurasien. Les itinéraires de vol, fixés six mois avant la campagne, ont été choisis dans le but d'explorer différentes origines de masse d'air. Les panaches de polluants émis par des feux de forêts les plus importants ont été rencontrés le 11 Juillet 2008 (Paris et al., 2009). Le nombre d'aérosols, et les concentrations en CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O ont été mesurées durant ces vols (Paris et al., 2008).

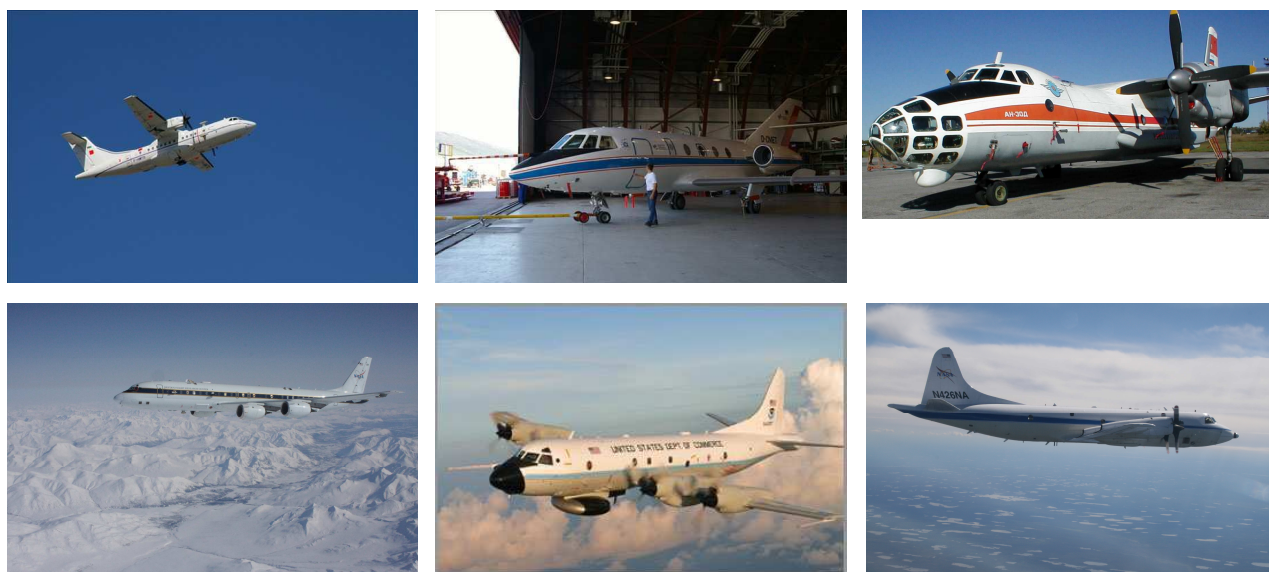


Fig. 1.15 – Photographies des avions utilisés durant les campagnes polaires de 2008. De gauche à droite et de haut en bas, l'ATR-42 et le Falcon-20 (photos personnelles), l'Antonov-30 (crédit : J.-D. Paris), le DC-8 et le WP-3D (source NOAA : [www.esrl.noaa.gov/csd/2004](http://www.esrl.noaa.gov/csd/2004)) et le P-3B (crédit : H. E. Fuelberg).

### 1.7.4 Premières conclusions

Un premier bilan sur les principales nouvelles connaissances obtenues sur la chimie en Arctique grâce ces campagnes peut être établi. Ainsi durant ces campagnes, on a déjà pu s'apercevoir que l'ozone était continuellement détruit au printemps dans les 100 premiers mètres de la couche limite au-dessus de l'Océan Arctique, au large de l'Alaska (Neuman et al., 2010). Cette

destruction a eu lieu sur une gamme de températures allant de  $-22^{\circ}\text{C}$  à  $-10^{\circ}\text{C}$  dans les masses d'air (Neuman et al., 2010) et la variabilité de l'ozone au printemps au-dessus de l'Océan Arctique était fortement liée à l'oxydation des halogènes (comme le chlore et le brome) (Gilman et al., 2010).

L'étude de Fisher et al. (2010) a montré que la pollution au printemps en Arctique était majoritairement liée aux émissions anthropiques asiatiques à l'exception de la pollution en surface, où les sources européennes avaient une influence équivalente. De plus la pollution asiatique en Arctique semble être fortement conditionnée par El Niño. Ainsi le niveau de pollution croît lorsqu'El Niño est moins intense. En parallèle, les travaux d'Adam de Villiers et al. (2010) ont mis en évidence l'influence des émissions européennes et puis dans la seconde période de la campagne POLARCAT-France des feux de biomasse asiatique sur les niveaux de pollution en Scandinavie au printemps.

Les feux des forêts boréales sibériennes sont une source majeure des aérosols en Arctique au printemps (Warneke et al., 2009; Brock et al., 2010). Ces aérosols forment un puits important des  $\text{HO}_x$  au printemps en Arctique à cause de la combinaison de leurs fortes concentrations, des faibles températures présentes en cette saison et du faible rayonnement UV (Mao et al., 2010) et représentent 30% du total des aérosols présents au Nord des  $70^{\circ}\text{N}$  (Warneke et al., 2010). Cependant ces feux ont une contribution modeste sur le bilan des gaz traces comme le CO en Arctique au printemps (Brock et al., 2010). Brock et al. (2010) confirment aussi que le brouillard arctique correspond à un phénomène récurrent lié à l'association des émissions dues à la combustion d'énergie fossile (anthropique et biomasse), de la diminution de la destruction photochimique ou par les processus de dépôts ainsi que le transport en provenance des régions sources aux moyennes latitudes. En Arctique, il est probable que ces couches d'aérosols peuvent se mélanger au reste de la pollution même si Saha et al. (2010) a observé des couches stratifiées d'aérosols provenant de ces feux sibériens datant de plusieurs jours.

En été, les incendies de forêts en Sibérie peuvent participer à une augmentation entre 3.0 et 7.2 ppbv par million d'hectares (Mha) brûlés dans le bilan de CO de l'Hémisphère Nord en été (Paris et al., 2009). De plus une autre étude a montré que les panaches de feux de forêts au Canada durant l'été 2008 émettaient moins de  $\text{NO}_x$  que ceux prévu dans des inventaires comme d'Andreae et Merlet (2001) (Alvarado et al., 2010) et que ces panaches semblent avoir été généralement injectés au-dessus de la CLA mais à des altitudes inférieures à 3-5 km (Sessions et al., 2010).

## 1.8 Plan de la thèse

Ce Chapitre nous a permis de rappeler les enjeux et les problématiques des études de la pollution en Arctique et son impact dans un contexte plus général : le climat. Quantifier, et comprendre les mécanismes de la production et du transport de pollution de et vers l'Arctique à travers des observations (par satellite ou à bord d'avion) et la modélisation numérique (avec des modèles globaux) sont primordiales pour la protection de notre écosystème.

Plus précisément, mon étude tente de répondre à plusieurs questions fondamentales :

- *Les mesures satellitaires de CO de l'instrument IASI peuvent elles fournir des informations supplémentaires sur la distribution du CO au-dessus des régions sources et des panaches de pollution transportés en Arctique ?*
- *L'assimilation des données CO de IASI dans un modèle global permet-elle d'améliorer notre connaissance des émissions influençant l'Arctique et du transport de la pollution vers cette région ?*
- *Quelles sont les régions sources de la pollution en Arctique ?*

- *Quelles sont les performances du modèle global LMDz-INCA sur la modélisation de la pollution en Arctique et y-a-t-il une production de polluants secondaires tel que l'ozone durant le transport des panaches de pollution dans la troposphère Arctique ?*

Dans ce manuscrit, le Chapitre 2 introduit les principes de la télédétection spatiale au nadir dans le domaine de l'infrarouge. De plus la mission IASI/MetOp y est décrite et certaines notions comme le contraste thermique y sont définies. Le Chapitre 3 présente le modèle utilisé. Les parties dédiées à la physique et la chimie y sont détaillées et une description du principe de l'assimilation de données, à la base de mon étude de modélisation y est donnée.

Mes travaux se divisent en trois parties. Nous savons que l'instrument IASI nous fournit des observations quotidiennes sur la distribution de gaz traces tels que le CO. Mais la première étape de mon étude a été de valider ces observations CO IASI en Arctique en les comparant avec les mesures aéroportées *in situ* et d'analyser la pertinence de l'utilisation de telles observations dans une région où elles ont une sensibilité verticale limitée (Chapitre 4). Le deuxième volet de la thèse illustre l'apport de l'assimilation, basée sur la méthode du filtre de Kalman, des mesures quotidiennes de CO IASI dans le modèle global LMDz-INCA. L'assimilation de ces observations permet une meilleure modélisation du transport de polluants aux hautes latitudes dans la troposphère Arctique. En effet le bilan en CO ou même en O<sub>3</sub> aux hautes latitudes reste encore difficilement modélisable (Chapitre 5). C'est pour cela, qu'ensuite mon étude fait un bilan sur la modélisation des polluants secondaires comme l'ozone en Arctique. Dans cet objectif, des tests de sensibilité sur différentes émissions d'espèces chimiques dans LMDz-INCA sont réalisés et ainsi l'impact des feux des forêts boréales sur la distribution de la pollution en Arctique est étudié. Ces feux peuvent avoir une contribution non négligeable sur la pollution mais reste encore difficile à quantifier dans les modèles globaux (Chapitre 6). Enfin les conclusions de mes travaux et les perspectives sur des études pouvant être poursuivies sont données (Chapitre 7).

## Chapitre 2

# Télédétection spatiale dans l'InfraRouge

De nombreuses observations de l'atmosphère se font par télédétection. Ce terme désigne les mesures effectuées à distance. La télédétection est basée sur l'interaction entre les constituants de l'atmosphère et le rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement, après avoir traversé l'atmosphère, se compose de signatures spectrales qui sont caractéristiques de l'absorption, de la diffusion ou de l'émission par les molécules présentes dans l'atmosphère. Ainsi il est possible, à partir du rayonnement mesuré à distance, d'extraire l'information sur la composition de l'atmosphère et les concentrations des gaz et des aérosols, en utilisant une méthode d'inversion.

La télédétection peut être active ou passive. La mesure active utilise un rayonnement artificiel généré par un instrument du type lidar ou radar (RADIO Detection And Ranging). Cette technique s'utilise aussi bien dans le domaine de l'ultra-violet, de l'infrarouge et avec le radar dans les micro-ondes. Seuls quelques projets se basent sur cette technique comme pour la mission satellite CALIPSO (Cloud Aerosol Lidar and Imager Pathfinder Spaceborne Observations) dédiée aux mesures des nuages et des aérosols. La mesure passive, quant à elle, utilise le rayonnement émis naturellement par le Soleil ou l'émission thermique de la Terre et de l'atmosphère. Cette dernière est celle étudiée dans ma thèse. Il s'agit de la technique la plus répandue pour observer la composition chimique gazeuse de l'atmosphère à partir de mesures obtenues par satellite. L'instrument IASI (Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge), qui a été lancé à bord du satellite MetOp-A en octobre 2006, enregistre depuis l'espace le rayonnement IR émis par la surface de la Terre et les différentes couches atmosphériques.

Dans ce Chapitre, la première partie détaille les caractéristiques du rayonnement mesuré depuis l'espace en rappelant les principes du transfert radiatif et les propriétés spectroscopiques des molécules, en se basant sur les théories de Lenoble (1993). Nous décrirons ensuite la méthode d'inversion des spectres, largement inspirée de Rodgers (1976; 1990; 2000), qui permet de déterminer les quantités des gaz atmosphériques à partir du rayonnement mesuré et puis nous exposerons en détail les inversions des spectres IASI. L'instrument est aussi décrit, à la fois en donnant ses caractéristiques et en détaillant la méthode d'observation de l'atmosphère avec une visée au nadir.

## 2.1 Transfert radiatif dans l'infrarouge

### 2.1.1 Emission du rayonnement

Tout corps à température non nulle émet un rayonnement électromagnétique dépendant de sa température. La fonction de Planck décrit le rayonnement d'un corps noir (équation 2.1) émis à la température  $T$  en fonction du nombre d'onde  $\nu$ . Ces corps noirs sont des corps « parfaits » qui absorbent toute l'énergie reçue sans en réfléchir ni en transmettre.

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^2 c^3}{\exp\left(\frac{h\nu c}{kT}\right) - 1} \quad (2.1)$$

Avec  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J la constante de Planck,  $c = 3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup> la vitesse de la lumière dans le vide et  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> la constante de Boltzmann. Le nombre d'onde (en cm<sup>-1</sup>) correspond à l'inverse de la longueur d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) et est une unité couramment utilisée en spectroscopie infrarouge. Il caractérise la fréquence de transition entre deux états d'énergie  $E_1 = h\nu_1$  et  $E_2 = h\nu_2$ , avec  $\nu = \nu_2 - \nu_1$ . La figure 2.1 illustre le spectre d'émission thermique d'un corps noir à diverses températures dans le domaine spectral 0 - 3000 cm<sup>-1</sup>.

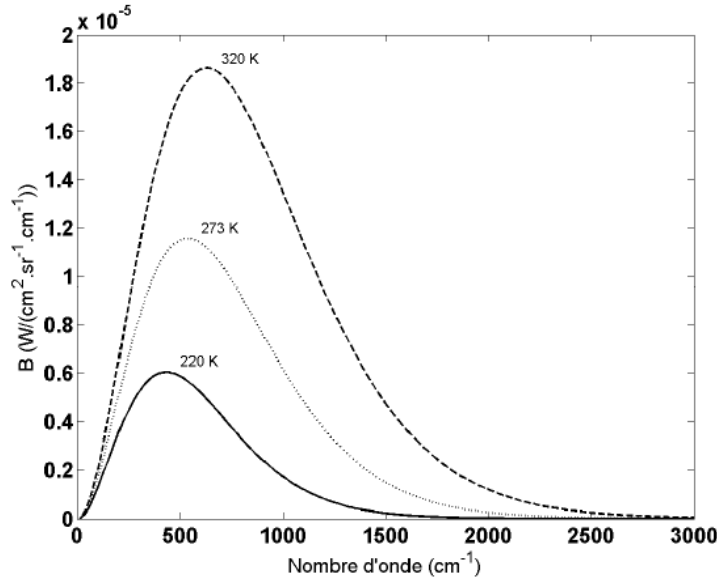


Fig. 2.1 – Spectres d'émission d'un corps noir à 220 K, 273 K et 320 K.

Cependant un corps réel, que ce soit par exemple la surface des continents ou de l'océan, émet moins de rayonnement qu'il en absorbe. On appelle plus communément ces corps des corps gris. Leur rayonnement, appelé luminance spectrale, peut être exprimé comme une émission d'un corps noir pondéré par l'émissivité de surface  $\epsilon_{s,\nu}$  :

$$L_\nu(0) = \epsilon_{s,\nu} B_\nu(T_0), \quad 0 \leq \epsilon_{s,\nu} \leq 1 \quad (2.2)$$

Localement l'atmosphère, considérée en équilibre thermodynamique à une température T, émet un rayonnement  $B_\nu(T)$  dans toutes les directions (isotropiquement).

Dans une direction  $x$ , la quantité d'énergie absorbée par une couche de gaz atmosphérique d'épaisseur  $dx$  est égale à  $B_\nu(T)k_\nu dx$  avec  $k_\nu$  le coefficient spectral volumique d'absorption du gaz considéré (en cm<sup>-1</sup>). Ce gaz va émettre une quantité d'énergie égale à  $B_\nu(T)\epsilon_\nu dx$  dans la même direction  $x$  où  $\epsilon_\nu$  est le coefficient spectral d'émission du gaz considéré. Afin de maintenir un équilibre thermodynamique, l'énergie absorbée dans une direction doit être égale à l'énergie émise dans cette même direction. Donc les coefficients  $k_\nu$  et  $\epsilon_\nu$  doivent être égaux et ainsi répondre à la loi de Kirchhoff.

## 2.1.2 Le rayonnement électromagnétique

En tout point M, la directionnalité du rayonnement électromagnétique est donnée par la luminance monochromatique. Celle-ci peut être définie comme une quantité d'énergie par unité de temps, de surface, de longueur d'onde et d'angle solide. En se référant au référentiel de la figure 2.2, elle est caractérisée par l'équation 2.3 et a pour unité le  $W / cm^2 cm^{-1} sr^{-1}$ .

$$L_v = \frac{dE_v}{\cos \theta dA dt d\Omega dv} \quad (2.3)$$

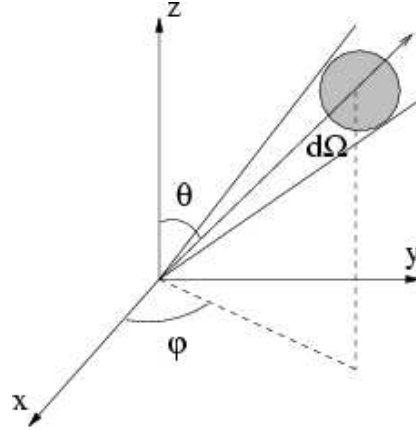


Fig. 2.2 – Rayon traversant un élément de surface  $dA$  sous un angle  $\theta$  confiné à un angle solide  $d\Omega$  (Turquety, 2003).

Lorsque le rayonnement monochromatique de luminance  $L_v$  traverse un milieu absorbant, la luminance est atténuée et est donnée par l'équation :

$$\frac{dL_v}{L_v} = -k_v dx \quad (2.4)$$

Qui après intégration donne :

$$L_v(x) = L_v(0) \exp\left(-\int_0^x k_v dx\right) \quad (2.5)$$

Avec  $L_v(0)$  la luminance initiale, c'est-à-dire en entrant dans le milieu (figure 2.3), le rapport  $L_v(x)/L_v(0)$  correspond à la transmittance  $T_v(0,x)$  et le terme dans l'intégrale est l'épaisseur optique. Ces trois termes sont sans dimensions.

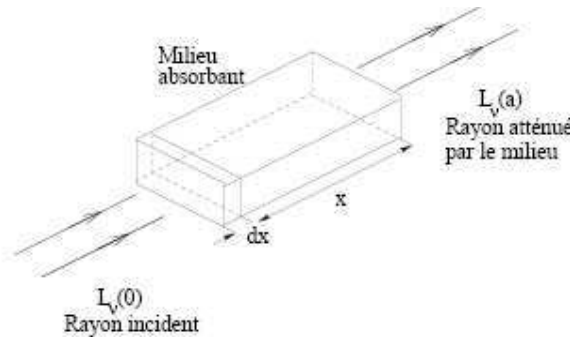


Fig. 2.3 – Élément de volume  $x$  contenant un milieu dont les propriétés permettent l'absorption et la diffusion d'un rayonnement (Turquety, 2003).

### 2.1.3 Equation du transfert radiatif

A travers un élément absorbant, l'équation du transfert d'énergie pour un rayonnement monochromatique est :

$$dL_v(x) = -L_v k_v dx + J_v dx \quad (2.6)$$

L'équation (2.6) permet de modéliser le transfert de rayonnement dans milieu hétérogène comme l'atmosphère. Le premier terme décrit l'absorption de l'élément  $dx$  et  $J_v$  représente la fonction source dans l'élément  $dx$  et comprend un élément de diffusion et d'émissivité de l'élément considéré noté respectivement,  $J_v^{diff}$  et  $J_v^{emi}$ .

Désormais nous nous plaçons dans le cas d'une observation au nadir qui est la géométrie utilisée par le sondeur IASI. La figure 2.4 schématise ce type d'observation.

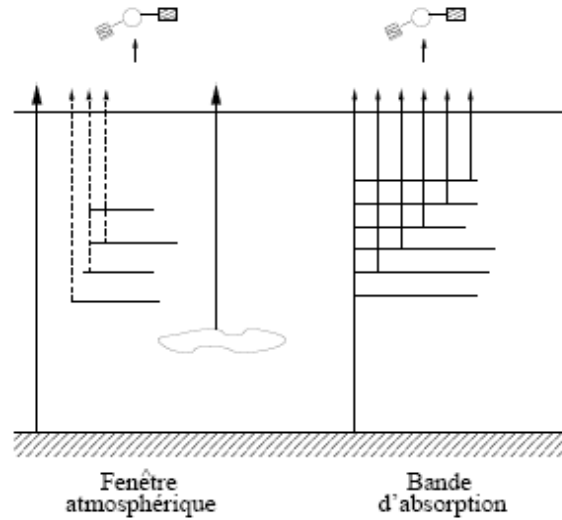


Fig. 2.4 – Schéma d'une observation satellite en visée au nadir d'après Lenoble (1993). Les couches atmosphériques sont représentées par les traits verticaux. A gauche, est représenté le cas d'une observation dans une fenêtre atmosphérique et à droite dans le domaine spectral où absorbent différents constituants atmosphériques.

Dans la majeure partie du domaine spectral de l'infrarouge thermique, le rayonnement solaire peut être négligé (sauf pour des longueurs d'onde  $> 2500 \text{ cm}^{-1}$ ). La source principale de rayonnement est alors la surface de la Terre. De plus la diffusion moléculaire et par les aérosols peuvent aussi être négligées. Ainsi les sources de rayonnement sont donc l'émission de la surface de la Terre et des couches atmosphériques ainsi que l'absorption et l'émission par les molécules dans l'atmosphère, les aérosols et les nuages. En appliquant la loi de Kirchhoff (à l'équilibre thermodynamique, valable dans la troposphère et la basse stratosphère) sur l'élément de volume de la figure 2.3, la fonction source peut s'écrire :

$$J_v \sim J_v^{emi} = \varepsilon_v B_v(T_x) = k_v B_v(T_x) \quad (2.7)$$

L'équation (2.6) devient alors :

$$\frac{1}{k_v} \frac{dL_v}{dx} = -L_v(x) + B_v(T_x) \quad (2.8)$$

où  $T_x$  correspond à la température du gaz au point  $x$ .

L'épaisseur optique le long du trajet entre les points  $x$  et  $a$  est exprimé selon :

$$\tau_v(x,a) = \int_x^a k_v dx' \quad (2.9)$$

Et

$$d\tau_v(x,a) = \frac{d\tau_v(x,a)}{dx} dx = -k_v dx \quad (2.10)$$

D'où

$$\frac{dL_v(x)}{d\tau_v(x,a)} = L_v(x) - B_v(T_x) \quad (2.11)$$

On note que :

$$d[ L_v \exp(-\tau_v(x,a)) ] = dL_v \exp(-\tau_v(x,a)) - L_v d\tau_v \exp(-\tau_v(x,a)) \quad (2.12)$$

La forme intégrée est donc :

$$- \int_0^a d[ L_v \exp(-\tau_v(x,a)) ] = \int_0^a B_v(T_x) \exp(-\tau_v(x,a)) d\tau_v(x,a) \quad (2.13)$$

Et finalement :

$$L_v(a) = L_v(0) \exp(-\int_0^a k_v dx) + \int_0^a k_v B_v(T_x) \exp(-\int_x^a k_v dx) dx \quad (2.14)$$

La luminance en  $a$  est donc le résultat de la somme entre le terme multipliant la luminance en entrée (en 0) et la transmittance du milieu entre 0 et  $a$ ; et le terme représentant la contribution due à l'émission du milieu dans la direction de l'onde incidente.

Le terme  $\exp(-\int_x^a k_v dx)$  correspond à la transmittance  $T_v(x,a)$  qui traduit l'atténuation de l'énergie entre  $x$  et  $a$ .

Pour une représentation plus réaliste de l'observation de l'atmosphère depuis l'espace, il est plus judicieux d'utiliser les coordonnées sphériques telles que dans le référentiel de la figure 2.2. Dans le cadre d'une visée au nadir comme pour IASI et avec l'approximation d'une atmosphère en plan parallèle, l'équation générale du transfert radiatif s'écrit :

$$L_v(z_x, \theta) = \varepsilon_{s,v} B_v(T_0) T_v(0, z_x, \theta) + \int_0^{z_x} \frac{k_v}{\cos \theta} B_v(T_z) T_v(z, z_x, \theta) dz \quad (2.15)$$

Où  $z$  est l'axe zénithal,  $\theta$  l'angle zénithal du rayonnement émis et  $z_x$  le sommet de l'atmosphère.

## 2.1.4 Interaction rayonnement-atmosphère

L'équation générale du transfert radiatif une fois établie, nous nous intéressons maintenant aux processus d'absorption et d'émission par les molécules atmosphériques.

Une molécule est caractérisée par des niveaux d'énergie, sous la forme d'énergie cinétique ( $E_c$ ) due à l'agitation thermique, électronique ( $E_e$ ) associée au mouvement des électrons, de vibration ( $E_v$ ) liée à la vibration des noyaux autour de leur position d'équilibre associée au mouvement des électrons, et de rotation ( $E_r$ ) due à la rotation de l'ensemble de la molécule autour de son centre de masse. Les trois dernières formes d'énergie sont quantifiées, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent prendre que certaines valeurs bien déterminées et qu'elles dépendent des caractéristiques des molécules, plus précisément des niveaux d'énergie. Elles sont organisées de la façon suivante :



$$E_e \geq E_v \geq E_r \quad (2.16)$$

L'énergie totale (qui est la somme de ces quatre énergies) est donnée par la relation :

$$\Delta E = hc\Delta\nu \quad (2.17)$$

Avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\Delta\nu$  le nombre d'onde du rayonnement observé. La molécule se trouve alors dans un état excité mais revient rapidement dans son état fondamental en ré-émettant l'énergie acquise (figure 2.5). Cette réémission ne se fait pas nécessairement à la même longueur d'onde. Ainsi selon les molécules, certaines transitions sont possibles, donnant naissance à un spectre de raie. Il existe trois types de spectres selon le domaine de longueur d'onde. Ainsi on peut distinguer :

- Les spectres électroniques qui se trouvent généralement dans l'ultra-violet et le visible. Les transitions électroniques demandent des énergies assez élevées.
- Les spectres de vibration-rotation dans l'infrarouge et le proche infrarouge. Pour ces spectres, les énergies électroniques ne changent pas ( $\Delta E_e = 0$ ), et c'est le type de spectre qu'on observera avec l'instrument IASI.
- Les spectres de rotation où  $\Delta E_v = \Delta E_r = 0$ , sont présents dans le domaine micro-onde et de l'infrarouge lointain. Le nombre de modes de vibration dépend du type de molécules.

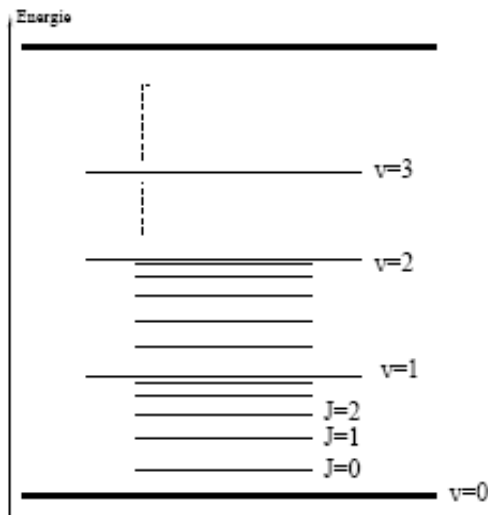


Fig. 2.5 – Schéma représentant les niveaux électroniques (traits gras), vibrationnels ( $v$ ) et rotationnels ( $J$ ) (Turquety, 2003).

Les molécules se répartissent en cinq familles. Il y a les molécules monoatomiques et quatre familles de molécules polyatomiques. Cette classification est basée sur les propriétés de symétrie et influence la structure du spectre. Ainsi, par exemple, le CO est une molécule linéaire (1 axe de symétrie d'ordre infini) alors que l'ozone est une molécule triatomique non-linéaire et possède donc trois modes de vibrations.

Comme indiqué précédemment, les raies moléculaires sont le résultat d'une transition entre deux niveaux d'énergie. Ces transitions suivent des règles de sélection, et sont appelées « transitions autorisées ». Il s'agit des transitions qui modifient le moment dipolaire de la molécule, donnant ainsi lieu à l'émission ou l'absorption d'un photon. Ces transitions obéissent aux règles  $\Delta v_i = \pm 1$  pour un seul  $i$ ,  $\Delta J = 0$  ou  $\pm 1$  et  $\Delta K = 0$  où  $v$  est le nombre quantique de vibration,  $J$  le nombre quantique du moment angulaire et  $K$  le nombre quantique rotationnel. L'intensité d'une raie spectrale est proportionnelle à l'intensité de la transition et au nombre de molécules qui se trouvent à l'état initial.

### Forme des raies spectrales

Cette partie est basée sur l'ouvrage de Delmas et al. (2005). La forme théorique d'une raie spectrale est le pic de Dirac à un nombre d'onde donné. Cependant, dans la réalité, les raies n'ont pas un nombre d'onde parfaitement déterminé mais s'étalent sur un domaine spectral. Ces élargissements peuvent avoir plusieurs origines :

- élargissement naturel : Ce processus est lié au principe d'incertitude d'Heisenberg. Ainsi un élément excité a une durée de vie limitée  $\Delta t$  et l'énergie  $E$  du niveau présente une incertitude  $\Delta E = h/(2\pi\Delta t)$ . Donc le nombre d'onde de la transition présente aussi une incertitude  $\Delta\nu_0 = 1/(2\pi c\Delta t)$ , associée à l'absorption ou à l'émission, qui entraîne un élargissement des raies du type lorentzien entre  $\Delta\nu_0 - \Delta\nu_0$  et  $\Delta\nu_0 + \Delta\nu_0$ .
- élargissement Doppler : Ce processus est dû à la vitesse d'agitation thermique  $u$  des molécules. Le nombre d'onde se trouve modifié et décrit par  $\Delta\nu = \nu_0 u/c$ . Dans ce cas, la forme de la raie suit la fonction :

$$g_D(\nu-\nu_0) = \frac{1}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\alpha_D^2}\right) \quad (2.18)$$

avec  $\alpha_D$  défini comme :

$$\alpha_D = \frac{\nu_0}{c} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

où  $m$  correspond à la masse de la molécule.

- élargissement collisionnel : Ce processus est lié aux collisions (cad aux interactions) entre les molécules qui perturbent les niveaux d'énergie. Cette contribution est prépondérante dans la troposphère. Cet effet est d'autant plus grand que le nombre de molécules impliquées et leur vitesse sont importants. Les raies vont prendre la forme de Lorentz et sont proportionnelles à la pression  $P$  et à la température  $T$ . Ainsi :

$$g_L(\nu-\nu_0) = \frac{\alpha_L}{\pi[(\nu-\nu_0)^2 + \alpha_L^2]} \quad (2.20)$$

Et :

$$\alpha_L = \alpha_{L,0} \frac{P}{P_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^n \quad (2.21)$$

Où  $\alpha_L$  est la demi-largeur de raie à mi-hauteur et  $n$  un indice compris entre 0 et 1 selon la molécule. Cette relation 2.20 montre l'anti-corrélation avec la température et donc que cet élargissement est plus important dans les basses couches de l'atmosphère.

Lorsque les élargissements collisionnel et de Doppler sont du même ordre, le profil de raie devient un profil de Voigt. Vu que ces élargissements ne sont pas corrélés, le profil de Voigt est une convolution des profils lorentzien et Doppler, décrit par l'équation suivante :

$$g_V(\nu-\nu_0) = \int_0^\infty g_D(\nu-\nu') g_L(\nu'-\nu_0) d\nu' \quad (2.22)$$

Les allures des profils Lorentz, Doppler et Voigt sont données sur la figure 2.6. Le profil de Voigt est formé par la partie centrale Doppler et les ailes lorentziennes.

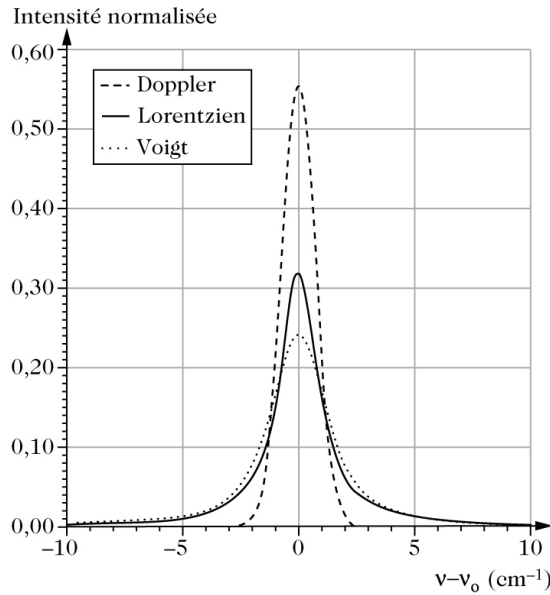


Fig 2.6 – Comparaison des profils lorentzien, Doppler et de Voigt pour une demi-largeur de raie à mi-hauteur à  $1 \text{ cm}^{-1}$  (Delmas et al., 2005).

### 2.1.4 Spectres atmosphériques

Un autre phénomène moléculaire, encore mal décrit, apparaît dans les spectres atmosphériques, en particulier si le trajet optique est long comme dans le cas des satellites. Il s'agit du continuum d'absorption ou d'émission. Ce phénomène est dû aux collisions provoquant l'élargissement des raies. Dans l'infrarouge thermique la vapeur d'eau a un continuum d'absorption important, et dans une moindre mesure le dioxyde de carbone présente également un continuum vers  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . En première approximation, un profil lorentzien est considéré pour la forme d'une raie élargie par les collisions, or en réalité la somme de toutes les contributions des ailes des raies "lointaines" crée un continuum plus ou moins intense.

La figure 2.7 illustre un exemple de spectre de luminances normalisées<sup>1</sup> mesuré par l'instrument IASI (décrit dans la section 2.3) dans le domaine de l'infrarouge avec une résolution spectrale de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  (Clerbaux et al., 2009). Ce spectre contient les signatures spectrales d'un grand nombre de molécules atmosphériques. Les principales molécules absorbant dans ce domaine spectral sont identifiées en effectuant des simulations de transfert radiatif. La molécule qui absorbe le plus dans l'atmosphère est la vapeur d'eau, dont la bande d'absorption  $\nu_2$  et le continuum d'absorption recouvrent la majorité du domaine spectral.

<sup>1</sup> Luminance divisée par la fonction de Planck localement (loi du corps noir)

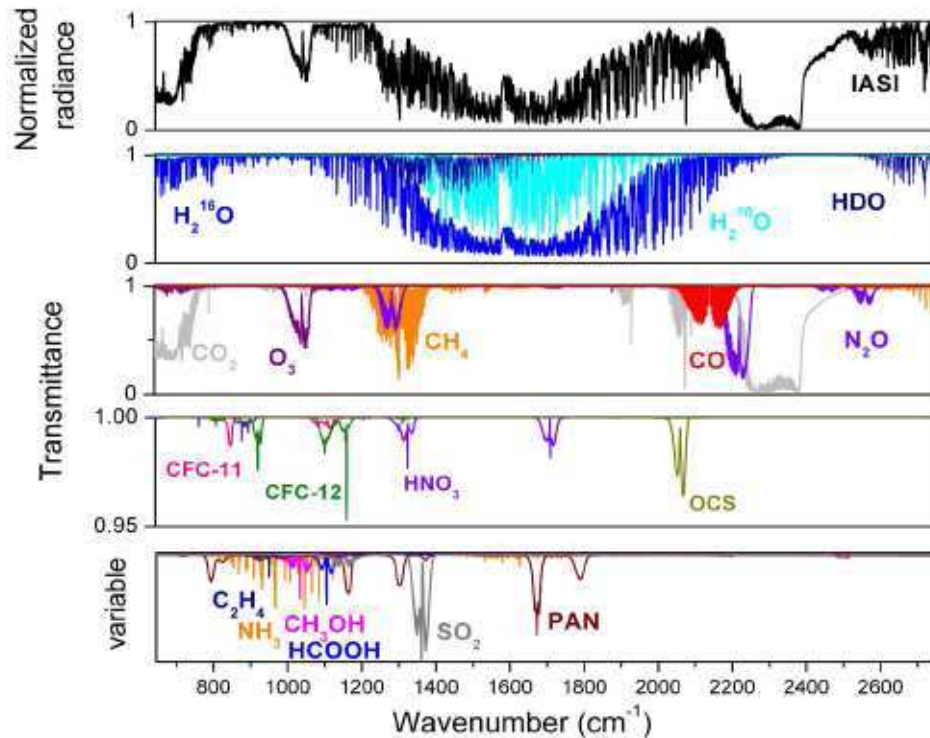


Fig. 2.7 – Spectre atmosphérique (transmittance) mesuré par l'instrument dans le domaine spectral 600-2800  $\text{cm}^{-1}$  (en haut) et simulations des contributions en absorption des molécules absorbant fortement (au milieu) et faiblement (en bas, avec une échelle variable) (Clerbaux et al., 2009).

Les bandes d'absorption d'autres composés atmosphériques comme le CO, le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{N}_2\text{O}$ , le  $\text{CH}_4$  ou l' $\text{O}_3$ , sont identifiables. Plusieurs travaux ont montré qu'il est possible d'extraire les concentrations des molécules atmosphériques à partir des mesures fournies par l'instrument IASI (Eremenko et al., 2008; Boynard et al., 2009; Crevoisier et al., 2009a et b; George et al., 2009; Herbin et al., 2009; Razavi et al., 2009; Turquety et al., 2009). Les CFC-11 et les CFC-12 sont aussi observés malgré le protocole de Montréal en vigueur. De plus la molécule de sulfite carbonyle (OCS) est aussi détecté (Sherpard et al., 2009). D'autres signatures de plus faibles intensités sont mesurées notamment pour le  $\text{SO}_2$  autour des volcans (Clarisse et al., 2008), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) (Clarisse et al., 2009) et les composés organiques volatils tels que  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , et le PAN au-dessus des feux de biomasse (Coheur et al., 2009). L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) peut également être détecté (Wespes et al., 2007; 2009). On note que tous ces composés se trouvent la fenêtre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ , où l'absorption de la vapeur d'eau est réduite (Clerbaux et al., 2009). Les aérosols à plus hautes altitudes, provenant des tempêtes de sable, des éruptions volcaniques ou des nuages (cirrus) se manifestent principalement dans la fenêtre 700-1300  $\text{cm}^{-1}$  (Clerbaux et al., 2009).

## 2.2 Inversion des spectres : d'une luminance à une concentration

A la différence des observations *in situ* comme les ballons ou les instruments embarqués sur les avions, les mesures spatiales ne correspondent pas à des mesures directes de variables géophysiques (concentrations d'une espèce chimique ou profil de température). Les satellites travaillant dans l'IR mesurent des intensités de rayonnement électromagnétique après leur passage dans l'atmosphère. L'équation du transfert radiatif mentionnée dans la section précédente présente la théorie qui décrit ce rayonnement. Le spectre de luminances émis par le système Terre-atmosphère est ainsi calculé à partir de notre connaissance de l'état de l'atmosphère (profil de température,

profils de constituants atmosphériques) ainsi que les caractéristiques de l'instrument. Cependant le transfert radiatif est décrit par ce que l'on appelle le modèle direct alors que l'on cherche à résoudre le modèle inverse, c'est-à-dire à déterminer la meilleure estimation de l'état de l'atmosphère à partir des mesures de spectres de luminances.

La mesure provenant des satellites ne suffit pas à elle seule à déterminer parfaitement tous les paramètres du modèle. L'information qu'elle contient est limitée non seulement par les caractéristiques de l'instrument telles que sa résolution spectrale, la géométrie d'observation et le bruit sur les mesures mais aussi par le fait que certaines composantes du profil atmosphérique observées ne contribuent pas au spectre mesuré. On ne peut donc inverser un profil atmosphérique seulement avec un nombre limité d'éléments indépendants d'information. Mais le problème inverse n'a pas de solution unique. Pour réduire l'espace des possibilités à une solution unique, il est nécessaire de contraindre le problème en ajoutant une information additionnelle déterminée par notre connaissance *a priori* de la solution, qui peut provenir de climatologies, de modèles ou de profils mesurés par d'autres instruments.

Plusieurs méthodes d'inversion existent et celle utilisée et décrite dans cette thèse est connue sous le nom d'« estimation optimale » (ou OEM pour Optimal Estimation Method en anglais) (Rodgers, 2000). Elle est basée sur une approche statistique Bayésienne et sur la minimisation d'une fonction de coût (méthode des moindres carrés).

### 2.2.1 La théorie de l'inversion : méthode Bayésienne

Dans cette approche probabiliste, les mesures de l'instrument ainsi que notre connaissance *a priori* ne sont pas parfaites. Une erreur est ainsi associée à chaque mesure. Il s'agit d'un problème inverse. Il consiste à établir la densité de probabilité d'un état  $x$  recherché après la mesure  $y$ ,  $P(x|y)$ , connaissant la densité de probabilité *a priori* de l'état  $P(x)$  et la densité de probabilité d'une mesure étant donné un état  $x$ ,  $P(y|x)$ , selon le théorème de Bayes :

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P(x)}{P(y)} \quad (2.23)$$

La solution choisie est donc celle qui est la plus probable. Mathématiquement, elle correspond à la valeur de  $x$  qui maximise  $P(x|y)$ . L'inversion repose donc souvent sur la minimisation d'une fonction de coûts qui dépend de la méthode choisie.

Dans la méthode de l'estimation optimale, décrite dans la section suivante, l'*a priori* est de type Gaussien (ou au moins symétrique) et la minimisation de la fonction coût s'écrit (Rodgers, 2000) :

$$\begin{aligned} C &= -\ln(P(x|y)) \\ &= -\ln\left(\frac{P(y|x)P(x)}{P(y)}\right) \\ &= (y-Kx)^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (y-Kx) + (x-x_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (x-x_a) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Où la différence  $y-Kx$  (noté aussi  $\varepsilon$ ) correspond à la différence entre l'observation  $y$  et les simulations du modèle,  $\mathbf{S}_\varepsilon^{-1}$ , la matrice de covariance des erreurs sur les simulations du modèle et les mesures, autour d'un état *a priori*  $x_a$ .

## 2.2.2 La méthode d'estimation optimale

En 1976, Rodgers développa cette méthode, en se basant sur les méthodes physiques fondées sur le transfert radiatif. L'OEM permet de caractériser les inversions, en donnant le contenu en information du profil inversé, mais également d'établir un bilan d'erreur détaillé grâce au formalisme développé par Rodgers (1990, 2000). Ce formalisme peut s'appliquer à d'autres méthodes d'inversion comme par exemple la méthode de régularisation de Tikhonov (Tikhonov, 1963).

### *Le modèle direct et le modèle inverse*

Le modèle direct peut s'écrire de la façon suivante :

$$y = \mathbf{f}(x, b) + \varepsilon \quad (2.25)$$

$y$  est un vecteur comprenant les mesures, comme les luminances mesurées par IASI, et  $x$  un vecteur état que l'on cherche à déterminer, comme par exemple le profil vertical du monoxyde de carbone. La fonction  $\mathbf{f}$  correspond à la fonction de transfert radiatif, le paramètre  $b$  représente tous les éléments autres que  $x$  influant sur la mesure, et  $\varepsilon$  est le bruit associé aux mesures. Les paramètres inclus dans le vecteur  $b$  sont le profil de température ou d'autres constituants atmosphériques, les propriétés de la surface (émissivité et température), les caractéristiques de l'instrument (fonction de réponse spectrale et résolution) ainsi que les paramètres spectroscopiques.

Le modèle inverse  $\mathbf{R}$  consiste à déterminer  $\hat{x}$ , la meilleure estimation de l'état réel recherché  $x$ , à partir des mesures  $y$  et de  $\hat{b}$ . Il peut s'écrire :

$$\hat{x} = R(y, b, x_a) \quad (2.26)$$

$$= R(\mathbf{f}(x, b) + \varepsilon, \hat{b}, x_a)$$

On peut considérer  $\mathbf{R}$  comme une fonction de transfert entre l'état réel  $x$  et l'état observé  $\hat{x}$ , décrivant l'ensemble du système d'observation, incluant l'instrument et la méthode d'inversion. La compréhension de cette fonction de transfert est fondamentale pour l'analyse d'erreur et pour la caractérisation du système d'observation (instrument et méthode d'inversion). La caractérisation consiste à qualifier la sensibilité de l'inversion de  $x$  en exprimant la matrice des dérivées  $\partial \hat{x} / \partial x$  et l'analyse d'erreur. Cette analyse comprend la sensibilité de l'inversion de toutes les sources d'erreur dans la fonction de transfert incluant le bruit de la mesure, l'erreur des paramètres non inversés et dans les paramètres de la méthode d'inversion, et inclus l'effet de la modélisation de la physique réelle de la mesure.

La complexité du modèle direct, comme pour le traitement des nuages, rend impossible la connaissance exacte de la fonction  $\mathbf{f}$ . Aussi le modèle direct  $\mathbf{F}$  est utilisé :

$$\mathbf{F}(x, b) \sim \mathbf{f}(x, b, b') \quad (2.27)$$

Où  $b$  est séparé en  $b$  et  $b'$ . Ce dernier comprend tous les termes de la fonction directe qui sont ignorés ou méconnus dans le modèle direct.

### *La fonction de lissage*

Le modèle direct peut être linéarisé autour d'un état de référence  $(x_a, \hat{b})$ . Cette linéarisation permet de caractériser aussi bien l'observation que l'inversion :

$$\hat{x} = \mathbf{R}(\mathbf{F}(x_a, \hat{b}) + \mathbf{K}_x(x - x_a) + \mathbf{K}_b(b - \hat{b}) + \Delta \mathbf{f}(x, b, \hat{b}) + \varepsilon, \hat{b}, x_a) \quad (2.28)$$

Où les *fonctions de poids* ou *matrice des jacobiens*  $\mathbf{K}_x = \partial \mathbf{F} / \partial x$  représente la sensibilité du modèle direct à l'état réel  $x$ , et  $\mathbf{K}_b = \partial \mathbf{F} / \partial b$  représente la sensibilité du modèle direct aux paramètres du

modèle direct  $b$ .

Et ainsi :

$$\hat{x} = \mathbf{R}[\mathbf{F}(x_a, \hat{b}), \hat{b}, x_a] + \mathbf{G}_y [\mathbf{K}_x(x - x_a) + \mathbf{K}_b(b - \hat{b}) + \Delta \mathbf{f}(x, b, \hat{b}) + \varepsilon] \quad (2.29)$$

Où  $\mathbf{G}_y = \partial \mathbf{R} / \partial y$  est la sensibilité de l'inversion de la mesure  $y$ . Et :

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}_y \mathbf{K}_x = \partial \hat{x} / \partial x \quad (2.30)$$

Un opérateur caractérisant la sensibilité de l'inversion à l'état réel  $x$  et :

$$\varepsilon_y = \mathbf{K}_b(b - \hat{b}) + \varepsilon \quad (2.31)$$

L'erreur associée aux différentes incertitudes.

Si aucun biais ne s'est introduit dans l'inversion, la quantité inversée sera alors l'*a priori* corrigé par la différence entre l'état réel et l'*a priori* corrigé par  $\mathbf{A}$ .

$$\begin{aligned} \hat{x} &= x_a + \mathbf{A}(x - x_a) + \mathbf{G}_y \varepsilon_y \\ &= (\mathbf{I} - \mathbf{A})x_a + \mathbf{A}x + \mathbf{G}_y \varepsilon_y \end{aligned} \quad (2.32)$$

L'opérateur  $\mathbf{A}$  est une matrice qui caractérise le système d'observation. Les lignes de  $\mathbf{A}$  sont appelées *fonctions de lissage* (Backus and Gilbert, 1970), ou encore *noyaux moyens* (*averaging kernels* en anglais). Dans le cas d'une observation "parfaite",  $\mathbf{A}$  est une matrice identité  $\mathbf{I}$  et les fonctions de lissage sont représentées par des pics de Dirac, mais ce n'est généralement pas le cas. Ces fonctions présentent un pic à l'altitude pour laquelle l'inversion est la plus sensible et une largeur à mi-hauteur correspondant à la résolution verticale du système d'observation. En réalité, ces fonctions sont étalées (figure 2.8), ainsi différents niveaux d'altitude sont corrélés entre eux. Le maximum de sensibilité à chaque niveau dépend très largement de la forme des matrices jacobiennes  $\mathbf{K}$  (même altitude de sensibilité maximale), c'est-à-dire de l'information contenue dans les spectres. Les inversions sont donc caractérisées par les fonctions de lissage, puisque non seulement leur forme indique la résolution verticale associée à la mesure mais peut également être utilisée pour détecter une inversion aberrante.

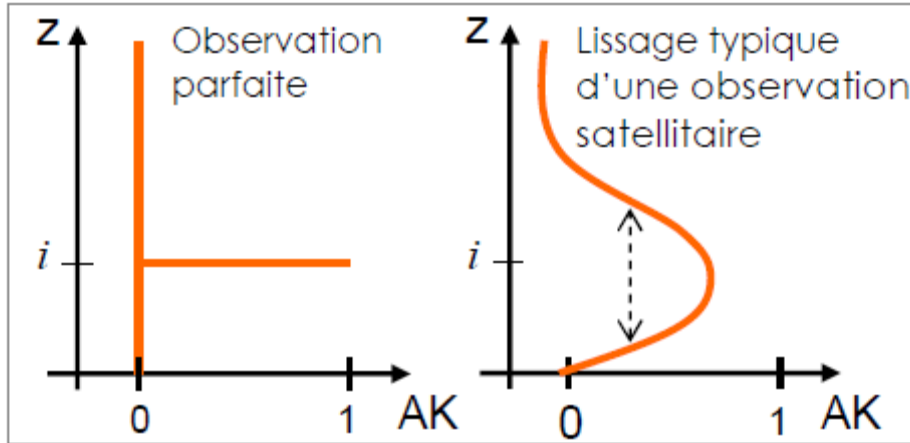


Fig 2.8 – Schéma représentant les formes des fonctions de lissage dans le cas d'une observation parfaite et d'une observation satellitaire dans l'infrarouge thermique (Boynard, 2009).

Pour définir le nombre d'éléments d'information indépendants dans une inversion, le degré de liberté associé au signal, ou en anglais, le Degree Of Freedom for Signal (DOFS) peut être utilisé (Rodgers, 2000). Le DOFS, représentant le nombre de niveaux indépendants qui peuvent être restitués, correspond mathématiquement à la trace de la matrice  $\mathbf{A}$  et dépend des hypothèses *a priori* choisies. La fonction de lissage peut être vue comme une fonction de poids caractérisant la

sensibilité verticale de chaque mesure en tenant compte de l'information fournie par le profil *a priori*. Un DOFS inférieur à 1.00 signifie que le profil est contaminé par la contribution prépondérante de l'information *a priori* tandis qu'un DOFS supérieur à 1.00 signifie que la résolution du profil est meilleure qu'une colonne troposphérique.

### L'analyse de l'erreur

Les résultats de l'inversion présentent trois sources principales d'erreur (Rodgers, 2000). Il s'agit de l'erreur de lissage, de l'erreur liée aux incertitudes sur les paramètres du modèle direct et de l'erreur de mesure. Elles sont définies dans l'équation 2.31 :

$$\hat{x} - x = (\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - x_a) + \mathbf{G}_y \mathbf{K}_b (b - \hat{b}) + \mathbf{G}_y \varepsilon \quad (2.33)$$

Comme l'état réel est inconnu, l'erreur de lissage,  $(\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - x_a)$  ne peut pas être estimée. Néanmoins une information sur les statistiques de cette erreur peut être obtenue en calculant la moyenne et la covariance d'un ensemble réel d'exemples connus et qui peuvent être décrits par l'information *a priori*  $x_a$  et  $\mathbf{S}_a$ . Si l'ensemble d'exemples choisi est tel que  $\bar{x} = x_a$  (avec  $\mathbf{S}_e$  la covariance associée) alors la moyenne  $(\mathbf{A} - \mathbf{I})(\bar{x} - x_a)$  est égale à zéro. La covariance d'erreur de lissage pour l'état moyen est :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_s &= E \{ (\mathbf{A} - \mathbf{I})(x - \bar{x}) (\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \} \\ &= (\mathbf{A} - \mathbf{I}) E \{ (x - \bar{x}) (x - \bar{x})^T \} (\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \\ &= (\mathbf{A} - \mathbf{I}) \mathbf{S}_e (\mathbf{A} - \mathbf{I})^T \end{aligned} \quad (2.34)$$

Avec  $E$  l'opérateur d'espérance mathématique.

Le terme  $\mathbf{G}_y \mathbf{K}_b (b - \hat{b})$  correspond à l'erreur associée aux incertitudes sur les paramètres du modèle direct. Elle peut être aléatoire ou systématique, ou plus généralement peut varier sur n'importe quelle échelle de temps. La covariance d'erreur s'écrit ici :

$$\mathbf{S}_f = \mathbf{G}_y \mathbf{K}_b \mathbf{S}_b \mathbf{K}_b^T \mathbf{G}_y^T \quad (2.35)$$

Où  $\mathbf{S}_b = E \{ (b - \hat{b}) (b - \hat{b})^T \}$  est la matrice de covariance d'erreur sur les paramètres  $b$ .

Et enfin, le troisième terme  $\mathbf{G}_y \varepsilon$  traduit l'erreur due au bruit radiométrique  $\varepsilon$  sur les mesures  $y$ . La matrice de covariance associée est :

$$\mathbf{S}_m = \mathbf{G}_y \mathbf{S}_\varepsilon \mathbf{G}_y^T \quad (2.36)$$

Avec  $\mathbf{S}_\varepsilon$  la matrice de covariance du bruit radiométrique qui est généralement aléatoire et diagonale si les éléments du vecteur sont des mesures indépendantes.

L'analyse de chacun des termes du problème inverse linéarisé permet une caractérisation précise du contenu en information du profil inversé et de l'erreur associée à partir du calcul des matrices fondamentales  $\mathbf{K}_x$ ,  $\mathbf{G}_y$  et  $\mathbf{A}$  (Rodgers, 1990; 2000). Une telle analyse est importante pour permettre l'utilisation et l'exploitation des inversions puisqu'elle renseigne sur leur résolution et leur précision. Elle peut être réalisée quelle que soit la méthode d'inversion utilisée.

## 2.3 IASI

IASI (Cayla, 1993; Blumstein et al., 2004; Schlüssel et al., 2005; Phulpin et al., 2002, 2007; Clerbaux et al., 2007, 2009) est un instrument développé par le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) en collaboration avec EUMETSAT. Ce sondeur troposphérique a une bonne résolution spectrale et utilise un spectromètre à transformée de Fourier (TF) qui mesure en visée au nadir le



rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre et l'atmosphère. Il a été conçu afin d'observer la troposphère et la basse stratosphère pour la prévision météorologique opérationnelle et l'étude du climat et de la chimie atmosphérique.

IASI a été lancé à bord du satellite MetOp-A (MetOp pour Météorologie Opérationnelle) en 2006 et le système a été conçu pour une durée de vie de 5 ans. IASI fait partie intégrante du Système Polaire d'EUMETSAT (EPS) comprenant une série de trois satellites météorologiques européens en orbite polaire, développés par l'Agence Spatiale Européenne (ESA). Les deux autres satellites (MetOp-B et C) sont prévus pour 2012 et 2017 assurant ainsi une couverture sur 14 ans.

Une description succincte du principe de mesure d'un spectromètre à transformée de Fourier et des caractéristiques de l'instrument sont données ci-dessous.

### 2.3.1 Spectromètre à Transformée de Fourier

IASI est un spectromètre à transformée de Fourier qui mesure la distribution spectrale du rayonnement. L'instrument est basé sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Le rayonnement incident émis par la surface de la Terre ou les différentes couches atmosphériques est partagé par une lame séparatrice semi-réfléchissante (A) en deux faisceaux (figure 2.9). Un des faisceaux suit un trajet de longueur fixe (B), et l'autre, réfléchi par un miroir mobile (C), suit un trajet de longueur variable. L'écart entre les deux trajets est appelé différence de marche optique  $\delta$ . L'énergie des deux faisceaux, lorsqu'ils se recombinent sur le détecteur (D), varie avec la différence de marche. Elle est maximale quand la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde, c'est-à-dire quand les ondes sont en phase. Elle est nulle lorsque la différence de marche est un multiple impair de la demi-longueur d'onde, les ondes sont alors en opposition de phase.

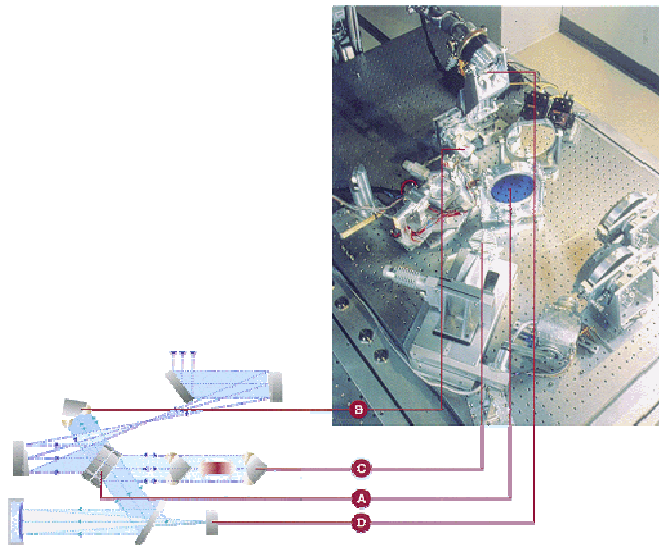


Fig. 2.9 – Schéma et photographie d'un interféromètre de Michelson (source CNES : <http://smc.cnes.fr/IASI/Fr/interferometer.htm>). La lame séparatrice est représentée en (A), le trajet du faisceau de longueur fixe en (B), de longueur variable, réfléchi par un miroir mobile en (C), et le détecteur en (D).

Cette variation d'éclairement (ou d'intensité du rayonnement) sur le détecteur, en fonction de la course du miroir mobile, est appelée interférogramme noté  $I(\delta)$ . Elle représente la transformation de Fourier de la distribution spectrale du rayonnement analysé. Le spectre correspondant  $B(\nu)$  dans le cadre d'un rayonnement continu est donné par :

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta = 2 \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (2.37)$$

Après l'application de la transformée de Fourier :

$$TF(B(\nu)) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) e^{(-2i\pi\nu\delta)} d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)(\cos(2\pi\nu\delta) - i \sin(2\pi\nu\delta)) d\nu \quad (2.38)$$

L'interférogramme est défini par :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (2.39)$$

L'équation (2.37) représente, un spectre idéal complet, en supposant un miroir mobile ayant un déplacement infini. Or en pratique, les différences de marche possibles sont limitées. La résolution  $\Delta\nu$  de l'interféromètre est déterminée par le déplacement maximal du miroir mobile  $\Delta \leq \delta \leq \Delta$  :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\Delta} \quad (2.40)$$

Cette limitation impose que l'interférogramme réellement mesuré soit le produit de l'interférogramme idéal par une fonction rectangle de largeur  $2\Delta$  :

$$I_{mesuré}(\delta) = I(\delta) \Pi\left(\frac{\delta}{2\Delta}\right) \quad (2.41)$$

Le spectre mesuré est convolué par le sinus cardinal de résolution  $\Delta\nu$  et s'écrit :

$$B_{mesuré}(\delta) = B(\nu) * 2\Delta \text{sinc}(2\pi\nu\Delta) \text{ avec } \text{sinc}(2\pi\nu\Delta) = \frac{\sin(2\pi\nu\Delta)}{2\pi\nu\Delta} \quad (2.42)$$

Cette fonction est nommée fonction d'appareil. Cependant cette fonction présente des déformations secondaires dont l'amplitude continue à être importante même lorsqu'on s'éloigne du centre de raie. Pour masquer ces défauts, les spectres sont convolués par une fonction connue de largeur plus importante que la résolution spectrale et dite fonction d'apodisation, au cours d'une procédure appelée « apodisation ». En pratique, afin de faire disparaître "les pieds" de la fonction sinus cardinal, l'interférogramme  $I(\delta)$  est multiplié par une fonction de poids  $w(\delta)$  qui tend vers 0 lorsque  $\delta$  atteint la différence de marche maximale ( $\pm \Delta$ ). Mais cette opération présente l'inconvénient de dégrader la résolution spectrale de l'instrument. Le choix de cette fonction de poids résulte donc d'un compromis entre ces deux effets antagonistes.

### 2.3.2 La mission IASI/MetOp

L'instrument IASI, a été lancé à bord du satellite MetOp-A le 19 octobre 2006 de Baïkonour (Kazakhstan) avec une fusée russe Soyouz. Il a été conçu pour fournir des mesures de spectres atmosphériques dans le domaine de l'infrarouge thermique, et il est constitué d'un spectromètre à transformation de Fourier associé à un imageur, l'Advanced Very High Resolution Radiometer (AVHRR) permettant de détecter les nuages. MetOp-A est dédié au suivi de l'environnement et du climat global. Il embarque à son bord plusieurs instruments en plus de IASI (figure 2.10). Ainsi il fournit d'une part des mesures de profils améliorés de température et d'humidité atmosphérique mais également des mesures de concentrations de gaz traces tels que le monoxyde de carbone mais aussi l'ozone, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'acide nitrique ou encore le méthane.

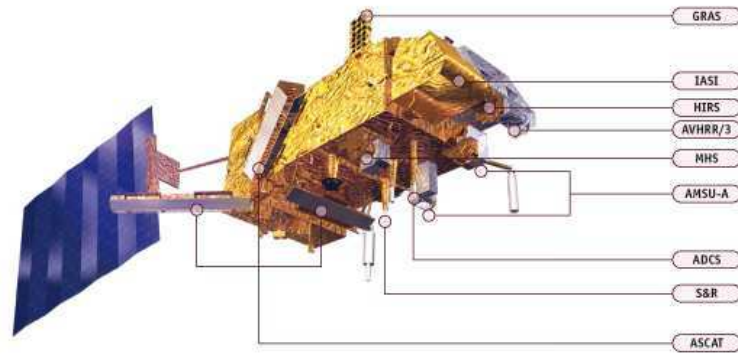


Fig. 2.10 – Instruments à bord du satellite MetOp-A (source EUMETSAT : <http://www.eumetsat.int>).

Le CNES a été en charge de la conception de l'instrument, qui a commencé en 1998. Et il assure la responsabilité du développement du Logiciel de Traitement de Données (Data Processing Software) ainsi que du centre d'expertise technique à Toulouse où sont suivies les performances et la calibration de l'instrument IASI. Tandis que pendant la phase d'exploitation, EUMETSAT est l'opérateur de l'instrument. Il assure également le traitement, l'archivage et la distribution aux utilisateurs des données de tous les instruments à bord de la plate-forme satellitaire MetOp. Depuis juin 2007, les données sont mises à disposition en quasi temps réel à travers le système de dissémination EUMETCast suivant le schéma de la figure 2.11. EUMETCast utilise les satellites de télécommunication géostationnaires à usage commercial pour transmettre des données et des produits à une vaste communauté d'utilisateurs.

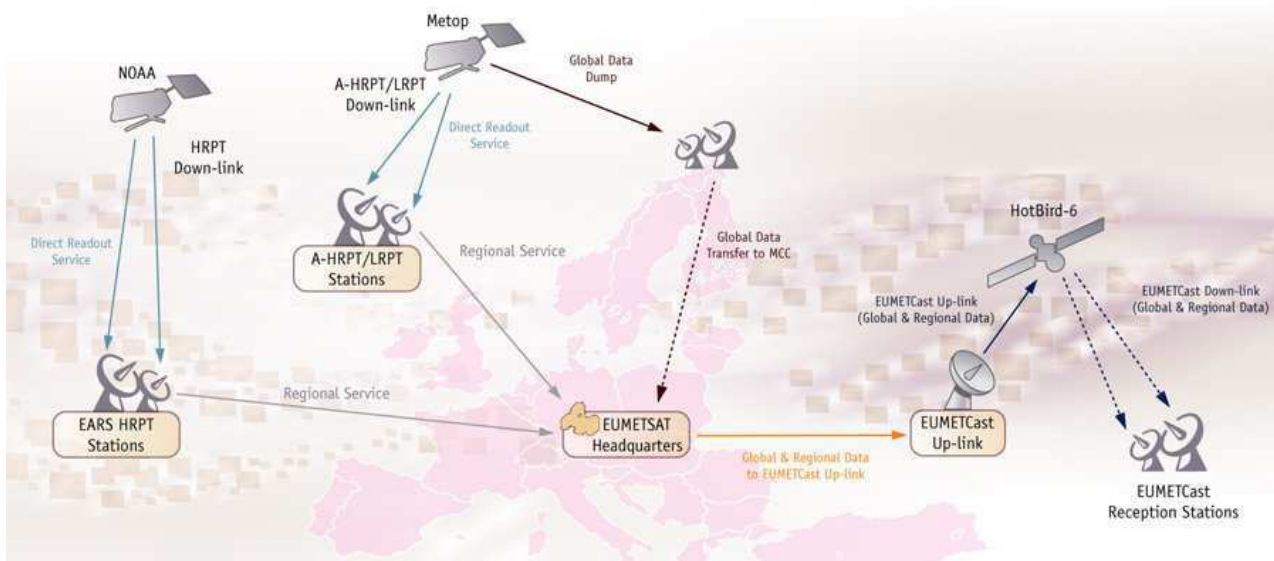


Fig. 2.11 – Schéma de réception et traitements des données de MetOp via le réseau des services satellites MetOp/NOAA (source EUMETSAT : <http://www.eumetsat.int>).

### Géométrie d'observation

MetOp-A est placé en orbite polaire héliosynchrone avec une inclinaison de  $98.7^\circ$  à une altitude d'environ 817 km et avec deux passages quotidiens à 9h30 et 21h30 (heures locales) à l'équateur. Cette orbite polaire permet à IASI d'être un bon observateur des Pôles. IASI observe quotidiennement la quasi-totalité de la surface de la Terre grâce à ses 14 révolutions par jour (durée

d'une orbite d'environ 101 minutes) et à son large balayage d'environ 2200 km, schématisé sur la figure 2.12. L'axe optique se déplace avec un angle de balayage allant jusqu'à  $48.3^\circ$  de part et d'autre de la trace du satellite avec une durée de balayage de 8 secondes. Pour chaque visée, le champ angulaire total de l'instrument est conique, avec un angle au sommet de  $3.3^\circ$  (soit 50 km au sol pour une scène au nadir). Chaque observation atmosphérique est composée par  $2 \times 2$  pixels circulaires ayant chacun un diamètre au nadir d'environ 12 km. En bout de balayage, le pixel de mesure se déforme en ellipse, atteignant un diamètre de 20 km le long de la trace du satellite et un diamètre de 39 km en perpendiculaire.

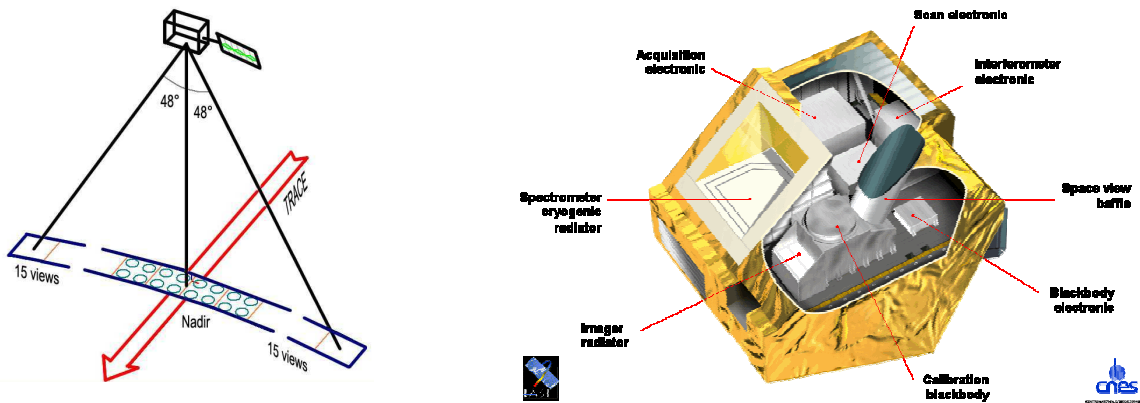


Fig 2.12 – A gauche, schéma du balayage de IASI le long de la trace du satellite (Clerbaux et al., 2009) et à droite, schéma de l'instrument IASI (source EUMETSAT : <http://www.eumetsat.int>).

Les caractéristiques de l'instrument sont résumées dans le tableau 2.1.

### L'instrumentation

IASI (figure 2.12) est basée sur la télédétection infrarouge, travaillant dans la gamme spectrale de  $645 \text{ cm}^{-1}$  à  $2760 \text{ cm}^{-1}$  ( $15.5 - 3.62 \text{ }\mu\text{m}$ ) avec un échantillonnage constant de  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ . Le domaine spectral a été choisi afin de couvrir le pic de l'infrarouge thermique et notamment la bande du  $\text{CO}_2$  avec la branche Q autour de  $15 \text{ }\mu\text{m}$  ( $666 \text{ cm}^{-1}$  - utilisée pour les restitutions des profils de température), la bande de l'ozone autour de  $9.6 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), la bande de la vapeur d'eau ainsi que celle du méthane. Ce domaine contient également la région où la lumière solaire rétrodiffusée commence à apporter sa contribution (à partir de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ). En outre, il est possible de restituer les propriétés des surfaces et des nuages à partir des fenêtres transparentes.

Le domaine spectral a été divisé en trois bandes ( $645\text{-}1210 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1210\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2000\text{-}2760 \text{ cm}^{-1}$ ), avec un détecteur spécifique à chacune des bandes afin d'optimiser les performances de IASI. Les caractéristiques spectrales de l'instrument sont déterminées par la résolution spectrale et par la précision radiométrique. Cette précision est spécifiée en termes d'écart de température équivalent au bruit NEDT (Noise Equivalent Temperature Difference), pour une température de référence donnée de 280 K. Les exigences du NEDT sont définies pour une largeur spectrale de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Cela inclut toutes les contributions au bruit (détecteurs, amplificateurs, convertisseurs A/D, traitement) et toutes les sources d'erreur qui ne résultent pas d'un biais (erreurs dues au mouvement du champ de vue, fluctuations de la calibration de la longueur d'onde, fluctuations de la calibration radiométrique, ...). La différence de marche optique maximale de IASI est de 2 cm, ce qui est l'équivalent d'une résolution spectrale variant de  $0.35$  à  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , selon la longueur d'onde. Les spectres mesurés par l'instrument IASI sont d'une bonne qualité radiométrique, puisque les performances de IASI sont meilleures que celles estimées avant le lancement de l'instrument et ce, d'un facteur 2 dans plusieurs gammes spectrales.

Tab. 2.1 – Caractéristique de l'instrument IASI.

Durée du balayage	8 s
Type de balayage	Balayage pas continu
IFOV pixel	0.8225°
Taille du pixel IFOV au nadir	12 km
Résolution au nadir	18 km
Vue de la Terre	2 colonnes de 60 pixels
Balayage	48.3°
Balayage	1066 km
Intervalle spectral	645-2760 $\text{cm}^{-1}$
Résolution spectrale	0.35-0.5 $\text{cm}^{-1}$
Durée de vie	5 ans
Puissance	210 W
Taille	1.2 m $\times$ 1.1 m $\times$ 1.3 m
Masse	236 kg
Débit des données	1.5 Mbits/s (1 300 000 obs/jour)

La figure 2.13 illustre le bruit radiométrique de IASI en termes de luminance et de température de brillance en fonction du nombre d'onde, calculé à partir d'un ensemble de spectres représentatifs (Clerbaux et al. 2009).

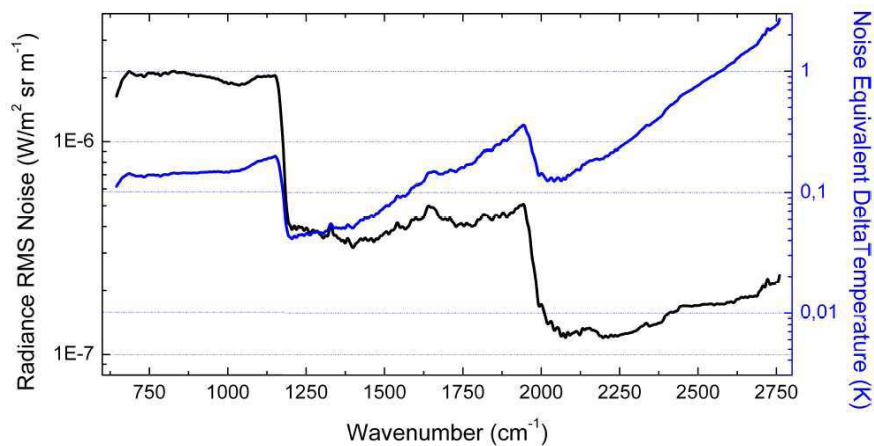


Fig 2.13 – Bruit radiométrique IASI établi à partir d'un jeu de spectres représentatifs, mesurés au-dessus d'une large gamme de latitudes, d'après Clerbaux et al. (2009). Les valeurs sont fournies en luminance ( $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ sr m}^{-1})$ ) (noir) et sont converties en différence de température équivalente pour une température de référence de 280 K (bleu).

Afin de corriger la réponse instrumentale (réduire l'amplitude des oscillations), les produits standards IASI sont apodisés par une fonction gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$

qui correspond à la résolution spectrale après apodisation.

La chaîne de traitement IASI permet de générer des spectres atmosphériques calibrés et apodisés à partir des interférogrammes mesurés. Un premier traitement est effectué à bord de l'instrument et permet de réduire la quantité de données d'un facteur 30, de corriger les défauts de linéarité présents lors de la détection, de calculer l'inverse de la transformée de Fourier et enfin d'effectuer une calibration radiométrique sur les spectres obtenus qui constituent les données de niveau 0. Ces derniers incluent donc les spectres pré-calibrés, les images non calibrées correspondantes, les images de calibration, les données de vérification et les données auxiliaires nécessaires pour les traitements ultérieurs. Ces traitements sont effectués au segment sol (environ 3 heures après acquisition). Il existe trois niveaux dans la chaîne de traitements :

- Niveau 1a : Il s'agit des spectres calibrés non apodisés et les images correspondantes. Cette étape du traitement comprend le décodage des données, une post-calibration radiométrique, une calibration spectrale, l'enregistrement commun des données IASI et AVHRR via les images IASI, la géolocalisation et la datation.
- Niveau 1b : Cela correspond au niveau 1a ré-échantillonné.
- Niveau 1c : Il permet l'apodisation des spectres de niveau 1b pour obtenir une Fonction de Réponse Spectrale de l'Instrument nominale. Ce niveau inclut aussi une analyse des radiances AVHRR sur les pixels IASI.

Ce sont ces luminances de niveau 1c qui sont distribuées de manière opérationnelle via le système de dissémination de données EUMETCast (figure 2.11 section 2.3.2).

Un certain nombre de variables géophysiques (profils de température, humidité, concentrations des gaz traces, propriétés des surfaces et des nuages, ...) appelées niveau 2 peuvent être déduites à partir de l'inversion des données de niveau 1. EUMETCast distribue les produits de niveau 2 tels que les profils de température et d'humidité ainsi que les propriétés des surfaces et des nuages depuis septembre 2007 (Schlüssel et al., 2005), mais également les colonnes totales et partielles de gaz traces (ozone, monoxyde de carbone, méthane, dioxyde de carbone, dioxyde d'azote) depuis mars 2008 (August et al., 2009). Le tableau 2.2 résume les différents produits géophysiques de niveau 2 qui ont été obtenus à partir des mesures IASI (Clerbaux et al., 2009).

Tab. 2.2 - Liste des produits disponibles à partir des mesures IASI avec la résolution verticale estimée (DOFS, information indépendante sur la verticale) ainsi que la précision (si disponible). Les espèces à longue et moyenne durée de vie sont observées dans chaque spectre alors que les espèces à courte durée de vie sont seulement détectables au voisinage d'événements spécifiques ou près de sources d'émission. Les références disponibles sont également précisées. D'après Clerbaux et al. (2009).

Espèces	Résolution verticale (DOFS)	Erreur (%)	Caractéristiques des espèces	Références
Espèces à longue durée de vie (>10 ans)				
CO <sub>2</sub>	<1	NA	Fort absorbeur	Crevoisier et al. (2009a)
N <sub>2</sub> O	<1	NA	Fort absorbeur	Ricaud et al. (2009)
CFC-11	<1	NA	peu absorbant	
CFC-12	NA	NA	peu absorbant	
HCFC-11	NA	NA	peu absorbant	
OCS	<1	NA	peu absorbant	Shephard et al. (2009)
Espèces à durée de vie moyenne				
H <sub>2</sub> O	5-6	15% (0-20 km)	Absorbeur dominant	Herbin et al. (2009)
HDO	3-4	30% (0-20 km)	Fort absorbeur*	Herbin et al. (2009)
<sup>18</sup> H <sub>2</sub> O	3-4	NA	Fort absorbeur	Herbin et al. (2009)
CH <sub>4</sub>	~1	<2% (col. tot.)	Fort absorbeur*	Razavi et al. (2009)
				Crevoisier et al. (2009b)
O <sub>3</sub>	3-4	3% (col. tot.)	Fort absorbeur avec contamination stratosphérique importante	Boynard et al. (2009a)
				Keim et al. (2009)
				Amato et al. (2009)
CO	1-2	10%		George et al. (2009)
				Turquety et al. (2009)
				Pommier et al. (2010)
HNO <sub>3</sub>	~1	15% (col.tot.)	Peu absorbant avec contamination stratosphérique importante	Wespes et al. (2009)
Espèces à courtes durée de vie				
NH <sub>3</sub>		NA	Détecté près des feux et au-dessus de régions agricoles	Coheur et al. (2009)
				Clarisse et al. (2009; 2010)
CH <sub>3</sub> COOH		NA	Détecté près des feux	Clarisse et al. (2009)
				Razavi et al. (2010)
HCOOH		NA	Détecté près des feux	Clarisse et al. (2009)
				Razavi et al. (2010)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			Détecté près des feux	Clarisse et al. (2009)
SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	~1		Détecté dans les panaches volcaniques pour des concentrations > 2 DU	Clarisse et al. (2008)
				Karagulian et al. (2010)
Aérosols				
Désertiques, volcaniques, nuageux (cirrus)	~1	NA		Clarisse et al. (2010)

\*+ absorption du rayonnement solaire rétrodiffusé.

## 2.4 Importance du contraste thermique

### 2.4.1 La notion de contraste thermique

Pour les instruments satellitaires utilisant le domaine spectral de l'infrarouge thermique, le contraste thermique est un paramètre critique pour les observations des gaz traces troposphériques, notamment dans les basses couches, au-dessus des zones d'émission. Le contraste entre la température de la surface et celle des premières couches de l'atmosphère détermine la capacité de l'instrument à détecter ces émissions. En effet ce contraste thermique détermine la forme de la moyenne de la fonction de lissage et si la mesure contient des informations de la couche limite ou pas (i.e. Deeter et al., 2007).

Le matin, la Terre commence à absorber le rayonnement solaire ultra-violet dans une région spectrale pour laquelle l'atmosphère est relativement transparente. Cela signifie que l'absorption ou l'émission par les molécules atmosphériques est alors négligeable. Ensuite la surface se réchauffe et réémet un rayonnement IR vers l'atmosphère. Au coucher du Soleil, la Terre continue de ré-émettre et se refroidit, à un rythme qui dépend fortement du type de surface, de l'altitude, ... Généralement, la Terre se réchauffe et se refroidit plus vite que l'atmosphère. Ainsi, durant ce processus, les variations diurnes du contraste thermique peuvent être différentes d'un endroit à l'autre. En règle générale, le contraste thermique est plus marqué pendant la journée que la nuit, et au-dessus des continents qu'au-dessus des océans.

### 2.4.2 Le contraste thermique sur les observations IASI

#### *Contraste thermique*

La figure 2.14 montre la répartition du contraste thermique ( $\Delta T$ ) à partir des observations IASI pour mai 2008. La température de surface est la température de brillance à la surface dérivée des radiances IASI, et  $T$  est la température du premier niveau dans le profil de température (lorsque celui-ci est restitué à partir de l'analyse des bandes de  $\text{CO}_2$ ). Notons que ces deux paramètres sont récupérés indépendamment (Clerboux et al., 2009). On note que le contraste thermique (sur la carte de jour) est limité ( $\Delta T$  proche de zéro – couleur blanche) au-dessus de certaines zones en Arctique comme le Nord du Canada, de la Scandinavie, au-dessus du Groenland ou même en Sibérie.

La différence jour/nuit, conséquence directe du chauffage de la surface associée à l'absorption du rayonnement solaire, évoquée précédemment, est parfaitement illustrée dans cette figure. On voit aussi que le contraste thermique est plus élevé pendant le jour que pendant la nuit sur la terre, et est habituellement plus forte sur terre que sur mer. Ces processus sont amplifiés au-dessus de la terre par le fait que la surface de la Terre a une capacité limitée de conservation de la chaleur et donc chauffe et se refroidit plus vite que l'atmosphère, provoquant des variations de contraste thermique élevée au-dessus des continents. Localement, la température de surface est aussi modulée par la végétation et l'humidité du sol, par des processus de l'évapotranspiration et d'évaporation. Par conséquent, les régions sèches et les régions où la végétation est clairsemée, offrent généralement des conditions de contraste thermique plus fort de jour que des régions à végétation dense. Au-dessus des mers, les variations diurnes de la température de surface est limitée en raison de la plus grande la capacité thermique de l'eau de mer.



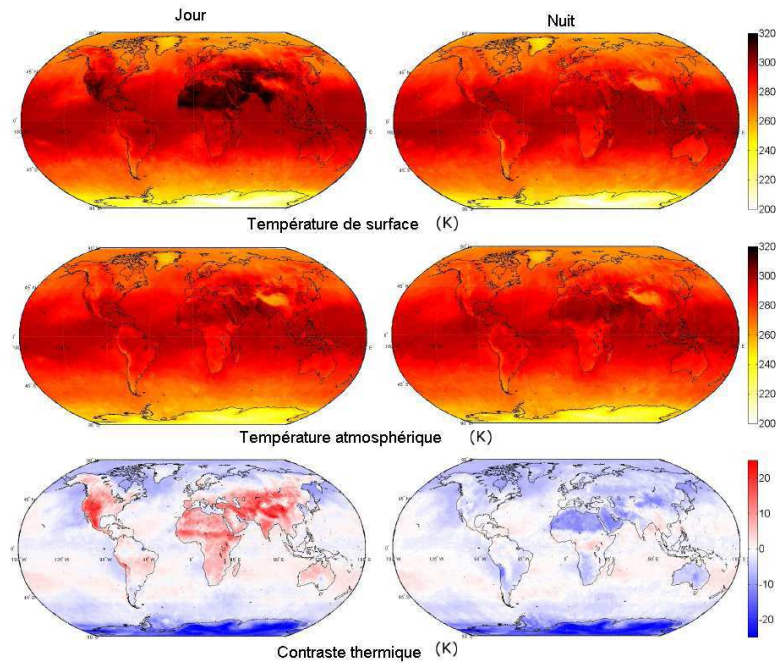


Fig. 2.14 – Les panneaux du haut et du milieu représentent les températures de surface et celles du premier niveau de la couche atmosphérique disponible provenant des produits niveau 2 d'EUMETSAT, pour des observations de jour (à gauche) et de nuit (à droite), moyennées pour mai 2008. Les cartes du bas sont la différence entre ces températures (contraste thermique) (d'après Clerbaux et al., 2009).

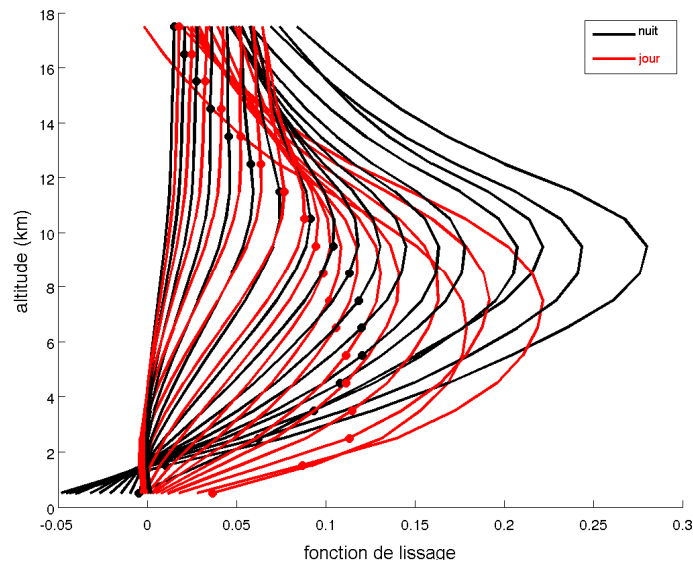


Fig. 2.15 – Moyenne des fonctions de lissage pour le CO IASI en juillet 2008, de jour (rouge) et de nuit (noir) au-dessus d'une région en Sibérie (100°E-140°E, 50°N-70°N). Les points sur chaque ligne montrent l'altitude correspondante aux fonctions de lissage.

Ce contraste thermique modifie la sensibilité des mesures satellitaires. L'instrument ne sera donc pas toujours sensible aux mêmes altitudes selon les conditions d'observations (jour/nuit, terre/mer, au-dessus des feux/sans pollution). La différence de sensibilité entre le jour et la nuit est représentée par la figure 2.15 avec un exemple choisi au-dessus de la Sibérie en juillet 2008. Ainsi,

durant la journée, IASI est plus sensible dans les basses couches (2-12 km) que durant nuit (4-14 km).

### *Autres paramètres*

La sensibilité verticale de la mesure satellitaire dépend aussi fortement du type de surface. De plus l'incertitude sur l'émissivité au-dessus de certaines régions comme les surfaces sableuses (comme au-dessus du Sahel) ou enneigées peuvent créer des imprécisions sur les observations (figure 2.16). Les cartes de la figure 2.16 représente les différents types d'émissivité sur le globe dans le domaine spectral du CO ( $\sim 2143\text{-}2181\text{ cm}^{-1}$ ).

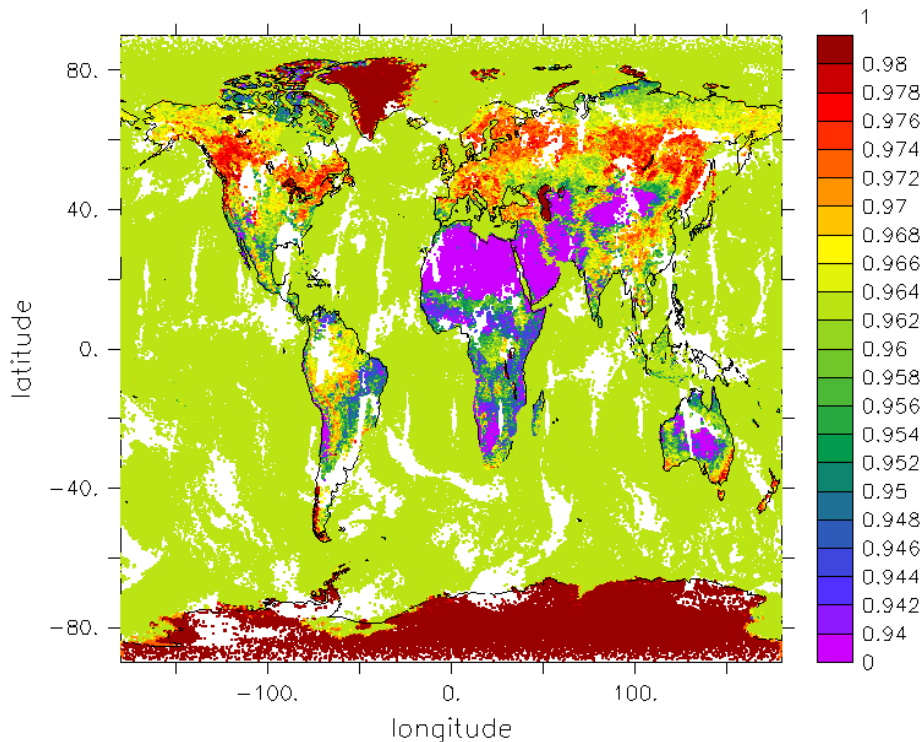


Fig. 2.16 – Emissivité de surface dans le domaine spectral du CO à partir des données IASI (pour le 4 mai 2008) (Klonecki, 2009).

## 2.5 Résumé et conclusions

Dans ce Chapitre, nous avons tout d'abord établi et décrit l'équation du transfert radiatif qui permet de déterminer le rayonnement émis par le système Terre-atmosphère mesuré depuis l'espace. Cette équation fait intervenir les caractéristiques de l'atmosphère (émissivité de surface, température de surface, distribution verticale de la température atmosphérique, concentrations de gaz trace) mais également celles de l'instrument de mesure (fonction de réponse spectrale, bruit radiométrique). Nous avons aussi vu que le rayonnement est composé de signatures spectrales (en émission et en absorption) organisées en bandes de raies. La caractérisation des raies a montré qu'une information sur la distribution verticale des molécules absorbantes peut être extraite. Pour remonter à cette information, il faut résoudre le problème inverse qui consiste à extraire des mesures de rayonnement les paramètres géophysiques recherchés comme les concentrations de gaz trace dans l'atmosphère. Le problème inverse est un problème complexe qui n'est pas entièrement résolu à

partir de la mesure seule. Afin de contraindre ce problème, une information additionnelle déterminée par notre connaissance *a priori* de la solution doit être combinée à la mesure. Cette information *a priori* peut être issue de climatologies ou de profils mesurés par d'autres instruments comme à bord d'avion ou d'autres instruments satellitaires. La résolution du problème inverse se fait par une technique dite d'inversion qui est déterminée par le type de contrainte utilisée et la manière dont celle-ci est imposée. Nous avons ensuite exposé les bases théoriques de la technique d'inversion utilisée dans cette thèse : la méthode d'estimation optimale. Les concepts de fonction de lissage et d'analyse de l'erreur ont aussi été introduits. Ils permettent la caractérisation des inversions. Ainsi les principales sources d'incertitude que sont l'erreur de mesure, l'erreur de lissage et l'erreur sur les paramètres du modèle direct ont été décrits.

L'importance du contraste thermique, défini comme la différence de température entre la surface et la première couche atmosphérique a été montrée. C'est un paramètre critique ayant un impact considérable sur la sensibilité des sondeurs infrarouges à la couche limite. Ce paramètre varie en fonction du lieu et du moment de la journée. L'instrument IASI fournit généralement des mesures mieux résolues verticalement et plus précises lors de l'orbite de jour (du matin) au-dessus des continents.

Enfin, l'instrument IASI, basé sur le principe du spectromètre à transformée de Fourier a été décrit. Il mesure le rayonnement IR en visée au nadir et permet l'observation de nombreuses molécules dans la troposphère avec une bonne couverture géographique.

Le Chapitre suivant est consacré à la description du modèle global et de la méthode d'assimilation qui sont utilisés dans mon étude. En effet les observations CO IASI seront assimilées et permettront probablement d'améliorer notre connaissance sur les épisodes de pollution observés en Arctique.

## Chapitre 3

# Enjeu de l'utilisation de l'assimilation dans la modélisation de la pollution

Ce Chapitre est consacré à la mise en valeur de l'apport de l'assimilation dans un modèle global pour l'étude de la pollution atmosphérique. Dans le domaine des sciences de la Terre, la météorologie fut la première à s'emparer de l'assimilation de données. Dès 1963, Gandin développa une analyse objective des champs de précipitations totales (Gandin, 1963). Très rapidement l'idée que les modèles dynamiques utilisés devaient rendre compte de la propagation des informations dans le temps et l'espace s'est imposée. Cette notion de propagation tente de compenser la disparité et l'imprécision des observations en permettant de construire une image consistante et quadri-dimensionnelle de l'atmosphère. Les progrès en météorologie et en science de l'atmosphère durant ces dernières décennies ont été rendus possibles par l'amélioration des observations et par l'amélioration des temps de calcul des modèles atmosphériques. L'assimilation de données est un outil contribuant à l'amélioration des prévisions opérationnelles, à l'étude de l'impact anthropique sur l'évolution du climat et sur la pollution, ainsi qu'à l'amélioration de la connaissance de nombreux phénomènes climatiques régissant le système climatique et de nombreux processus chimiques dans notre atmosphère. Pour cela une amélioration, qualitative et quantitative, des sources d'informations (observations), grâce notamment aux nouvelles générations de satellites d'observation (comme la mission IASI/MetOp décrite dans le Chapitre précédent) et par une incessante augmentation des capacités de calcul, devient réalisable.

La connaissance d'un état initial le plus juste possible permet de produire des prévisions les plus fiables. L'assimilation de données aide à construire cette condition initiale et donc à améliorer ces prévisions. Cependant, quelle que soit la méthode d'assimilation de données choisie, les problèmes sont globalement les mêmes, essentiellement celui de la taille du système. Cela pose certains soucis de temps de calcul et d'espace mémoire. Aucun progrès notable n'aurait pu voir le jour sans la mise à disposition de moyens de calculs importants. Aujourd'hui, grâce à des super-calculateurs, les centres de prévisions atmosphériques opérationnels utilisent des méthodes d'assimilation performantes. Néanmoins, la puissance de calcul reste le facteur limitant pour le développement de méthodes d'assimilation dans le domaine des sciences de la Terre. Les objectifs actuels de la communauté scientifique sont donc de réduire la taille des systèmes étudiés sans perdre d'information, d'améliorer la connaissance des paramètres physiques, la statistique des erreurs de mesure, ou encore de prendre en compte l'erreur modèle sans trop pénaliser la résolution numérique.

Les observations de CO par satellite ont depuis une décennie été assimilées dans les modèles globaux. Dans la majorité des études, l'assimilation des données satellitaires de CO dans les modèles globaux a permis un meilleur accord avec des mesures *in situ*. Par exemple, les observations de l'instrument MAPS (Measurement of Air Pollution from Space) (Lamarque et al., 1999), ou de l'instrument IMG (Interferometric Monitor for Greenhouse Gases) (Clerbaux et al., 2001) ont été assimilées sur des périodes de 12h selon la méthode du filtre de Kalman dans le

modèle MOZART (Model for Ozone And Related chemical Tracers). Ces assimilations amélioraient nettement l'accord avec les mesures *in situ* et ainsi les simulations de panaches de pollution. Cependant, mais comme attendu à cause de la faible réactivité chimique du CO, elles ne modifiaient que légèrement et localement des distributions en O<sub>3</sub> (6%) et de 50% pour l'OH (Lamarque et al., 1999). Dans le modèle MOCAGE (Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle), la surestimation initiale du CO au printemps 2001, au-dessus de plusieurs régions sources (Afrique, Asie du Sud-Est et côte Nord-Ouest de la l'Amérique du Sud) fut considérablement réduite en utilisant l'assimilation des observations de CO de MOPITT (Pradier et al., 2006).

Ce Chapitre est construit de la façon suivante : dans un premier temps, les méthodes d'assimilation sont présentées et notamment le filtre de Kalman qui est utilisé durant ma thèse. Ensuite une description générale du modèle global LMDz-INCA (Laboratoire de Météorologie Dynamique zoom-INTERaction Chimie et Aérosols), avec lequel j'ai travaillé, est donnée notamment pour les modèles de physique LMDz et de chimie INCA. Les premières sections présentent une description générale des différentes paramétrisations implémentées dans le modèle. Enfin une évaluation globale du modèle, basée sur des études antérieures, est décrite.

### 3.1 Assimilation de données

Cette partie est inspirée d'un rapport du CERFACS (Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique) (Daget, 2007).

Quand le nombre d'observations n'est pas suffisant ou que simplement la couverture spatiale de celles-ci ne permet pas de recouvrir entièrement la zone d'étude, une technique est d'utiliser l'assimilation de données. Cette assimilation permet de compléter les trous et d'améliorer la description de l'état de l'atmosphère via l'utilisation d'un modèle, en tenant compte des observations. Deux approches existent et sont décrites succinctement ici.

La première est l'approche variationnelle. Cette assimilation consiste à ajuster la solution du modèle en utilisant aussi bien des observations antérieures ou des observations postérieures à l'analyse du temps  $t$ . Cette méthode est particulièrement adaptée aux ré-analyses. Les ré-analyses correspondent à l'assimilation de données passées disponibles sur de longues périodes.

L'approche séquentielle est une approche en temps réel. Ainsi l'état prévu du modèle (ébauche ou prévision) est corrigé à l'instant  $t$  et le nouvel état du modèle (analyse) est utilisé à l'instant  $t+\delta t$ . L'actualisation de l'état du modèle se fait donc à chaque moment où une observation est disponible. Différentes techniques sont alors utilisées. Dans cette section la seule détaillée est le filtre de Kalman (Kalman, 1960).

#### **Filtre de Kalman**

Ce filtre a été introduit par Kalman et Bucy en 1960. Il inclut un modèle d'évolution temporelle de l'état du modèle entre deux instants,  $t_i$  et  $t_{i+1}$ . Ainsi la matrice de covariance d'erreur du modèle, information essentielle à l'assimilation de données, comme les analyses suivent une loi d'évolution temporelle. En effet dans une autre méthode séquentielle, nommée Interpolation Statique, la matrice de covariance d'erreurs du modèle reste constante dans le temps.

Le filtre de Kalman a été initialement prévu pour assimiler des observations de manière continue dans le cas de systèmes linéaires. L'avantage de cet algorithme est la possibilité de faire évoluer les covariances d'erreur de prévision. Cependant il est difficilement applicable à des modèles météorologiques ou de qualité de l'air étant décrit par des phénomènes non linéaires. Le

temps de calcul est aussi important. Le coût numérique du filtre de Kalman correspond à la somme du coût du traitement du vecteur d'état et des covariances d'erreur. Le coût principal est généré par le traitement des covariances d'erreur d'analyse. En plus du fort coût de calcul, le problème de cette méthode est l'impossibilité de stocker des matrices aussi volumineuses. C'est pour cela que l'algorithme du filtre de Kalman n'est applicable que pour des systèmes à taille réduite. Afin de pallier ces problèmes, l'algorithme peut être généralisé, parlant ainsi de filtre de Kalman étendu. Cependant, à cause de la non linéarité des systèmes atmosphériques, le mode opérationnelle est difficilement applicable. Le seul moyen est d'utiliser l'algorithme sous des formes dégradées nommée « sous-optimale » comme utilisé dans le modèle global LMDz-INCA.

L'algorithme du filtre de Kalman entre les instants  $t_i$  et  $t_{i+1}$  peut être décrit par récurrence avec le système d'équations suivant (Khattatov et al., 2000) :

$$x_i^a = x_i^b - \mathbf{K}(y - \mathbf{H}x_i^b) \quad (3.1)$$

Ainsi la solution nommée analyse  $x_i^a$ , correspond à la combinaison linéaire entre les observations  $y$  et notre connaissance *a priori*  $x_i^b$ . En effet la prévision du modèle  $x_i^b$  est considérée comme l'état *a priori* au début de la fenêtre d'assimilation. Le deuxième terme de droite de l'équation (3.1) représente la correction à appliquer à simulation. Ainsi la différence entre les observations et les prévisions du modèle est représentée par le terme  $(y - \mathbf{H}x_i^b)$ . On le nomme aussi OmF (pour Observations minus Forecast en anglais) ou innovation.  $\mathbf{H}$  appelé opérateur d'observation est défini comme :

$$y = \mathbf{H}(x) \quad (3.2)$$

Cette équation correspond à l'interpolation des simulations aux points de mesures. En effet les points de mesure correspondent rarement aux points de grille du modèle.  $\mathbf{K}$  est appelé gain de la matrice Kalman et correspond à l'opérateur d'interpolation linéaire. Cet opérateur se décrit par :

$$\mathbf{K} = \mathbf{B}_i \mathbf{H}^T (\mathbf{H} \mathbf{B}_i \mathbf{H}^T + \mathbf{O} + \mathbf{R})^{-1} \quad (3.3)$$

Où  $\mathbf{B}_i$  est la prévision de la matrice de covariance d'erreur du modèle à  $t_i$ ,  $\mathbf{O}$  la matrice de covariance d'erreur des observations et  $\mathbf{R}$  la représentativité de l'erreur de covariance associée aux erreurs d'interpolation et de discrétisation.

L'analyse de l'erreur de covariance est exprimée comme :

$$\mathbf{B}_i^a = \mathbf{B}_i - \mathbf{B}_i \mathbf{H}^T (\mathbf{H} \mathbf{B}_i \mathbf{H}^T + \mathbf{O} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{H} \mathbf{B}_i = (\mathbf{I} - \mathbf{K} \mathbf{H}) \mathbf{B}_i \quad (3.4)$$

La méthode du filtre de Kalman permet ainsi de calculer l'impact de l'assimilation sur l'erreur du modèle.

Une fois l'inversion de l'équation (3.2) réalisée, la valeur  $x_i^a$  obtenue, peut être utilisée comme condition initiale dans le modèle M pour prédire les concentrations à  $t_{i+1}$  tel que :

$$x_{i+1} = \mathbf{M}(t, x_i^a) \quad (3.5)$$

Et l'évolution de l'erreur de covariance est obtenue en utilisant la linéarisation  $\mathbf{L}$  du modèle original M :

$$\mathbf{B}_{i+1} = \mathbf{L} \mathbf{B}_i^a \mathbf{L}^T + \mathbf{Q} \quad (3.6)$$

Où la matrice **L** est définie comme :

$$\mathbf{L} = dx_{i+1}/dx_i \quad (3.7)$$

La matrice **Q** est la matrice de covariance d'erreur du modèle représentant les erreurs ajoutées au vecteur  $x$  durant l'intégration du modèle, résultant de son imperfection.

## 3.2 Description du modèle LMDz-INCA

Le module de circulation généralisé du Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD) LMDz (Hourdin et al., 2006) est couplé au module de chimie - aérosols INCA (Hauglustaine et al., 2004, Folberth et al., 2006) Les versions des modules utilisés dans cette thèse sont LMDz4 et INCA3. Ce modèle a été conçu pour l'étude de l'impact de l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère sur le climat et le transport des espèces traces.

### 3.2.1 LMDz : modèle de circulation générale

#### *La paramétrisation physique*

Ce modèle est construit sur la résolution numérique des équations primitives de la météorologie et a été initialement développé par Sadourny et Laval (1984). Il est basé sur les équations de conservation de la quantité de mouvement, de thermodynamique, d'hydrostatique et de continuité et a été développé au LMD. Ces équations sont discrétisées sur une grille horizontale et rectangulaire dans un plan longitude-latitude, de type Arakawa-C (Mesinger et Arakawa, 1976). La discrétisation de ces équations primitives est effectuée avec un pas de temps de 3 minutes (Harzallah et Sadourny, 1995; Le Treut et al., 1994).

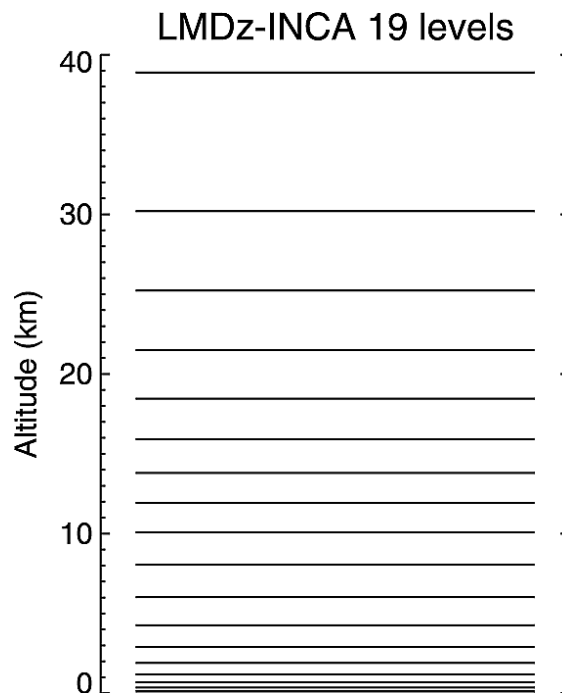


Fig. 3.1 – Niveaux verticaux dans LMDz-INCA (Hauglustaine et al., 2004).

LMDz effectue des calculs en chaque point d'un maillage tridimensionnel (3D) qui couvre

l'ensemble de l'atmosphère. La résolution standard de ce maillage était de  $96 \times 72$  ( $3.75 \times 2.5$  degrés en longitude et latitude) et celle étudiée dans cette thèse est de  $96 \times 95$  ( $3.75 \times 1.89$  degrés en longitude et latitude) avec 19 niveaux verticaux en coordonnées hybrides  $\sigma$ -p, allant de la surface jusqu'à la mi-stratosphère ( $\sim 35$  km – 3 hPa). Le lecteur est invité à se référer à l'Annexe B pour une définition du système de coordonnées. La distribution de ces niveaux est représentée par la figure 3.1. Ces choix sont faits pour optimiser la précision de calcul et assurer la stabilité numérique.

Ces niveaux ont une résolution verticale de 300-500 m dans la couche limite (70 m de hauteur pour le premier niveau), une résolution d'environ 2 km à la tropopause et 7-9 niveaux se situent dans la stratosphère. Cette distribution irrégulière des couches permet d'avoir une plus grande précision dans la couche limite.

Le modèle peut fonctionner en mode guidé et utilise des données vents du CEPMMT (Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme) ou du NCEP (National Centers for Environmental Prediction).

LMDz se compose de deux parties :

- La partie dynamique à grande échelle. Cette partie est commune à toutes les atmosphères de type terrestre et contient la résolution numérique des équations générales de la circulation atmosphérique. Des échanges horizontaux de masses d'air entre les mailles 3D sont intégrés dans les calculs. Tous les traceurs ainsi que l'eau (liquide et vapeur) sont advectés selon un régime proposé par Van Leer (1977), décrit dans Hourdin et Armengaud (1999).
- La physique et les traitements sous-mailles. Elle regroupe les paramètres physiques qui caractérisent l'atmosphère planétaire étudiée comme le transfert radiatif, la convection, les nuages, etc.

### ***Le transfert radiatif***

Le transfert radiatif est calculé suivant les schémas de Fouquart et Bonnel (1980) dans la partie solaire et de Morcrette (1991) dans l'infrarouge thermique. La méthode de Fouquart et Bonnel (1980) prend en compte l'absorption moléculaire et la diffusion par la vapeur d'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'ozone, ainsi que la diffusion moléculaire et la diffusion par les aérosols en ciel clair pour la transmittance et la réflectance des couches. En ciel nuageux, l'absorption par les nuages dépend de l'épaisseur optique et de l'albédo de simple diffusion. Morcrette (1991) traite de l'absorption et l'émission par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, le CFC11, le CFC12, l'ozone et les nuages. Les nuages sont traités comme des corps gris et leur émissivité dépend du chemin optique intégré en eau liquide.

### ***La turbulence dans la couche limite***

La turbulence dans la couche limite est représentée au travers d'une diffusion turbulente suivant le modèle de Louis (1979). Les coefficients d'échange entre les couches et les coefficients de frottement au sol sont calculés à l'aide d'une fonction qui dépend du nombre de Richardson.

### ***Les ondes de gravité***

La génération des ondes de gravité par l'orographie est paramétrée selon Lott et Miller (1997) et Lott (1999). Ce modèle permet le calcul de la friction topographique, responsable de la génération des ondes de gravité dans la basse troposphère.

### ***La convection***

La convection joue un rôle important du point de vue de la dynamique de l'atmosphère avec le



transport de chaleur et de l'humidité dans la verticale. Elle est aussi importante du point de vue du rayonnement avec l'interaction entre les nuages et les rayonnements solaires et telluriques ainsi que d'un point de vue chimique où les espèces et les aérosols sont brassés verticalement. De plus les précipitations constituent des voies d'éliminations efficaces des espèces solubles. Les nuages convectifs présents dans l'atmosphère peuvent être des cumulus, signatures de la convection de faible et de moyenne intensité, ou des cumulonimbus, signatures de la convection importante, associés aux orages et aux pluies fortes voire à la grêle (Delmas et al., 2005). La convection peut se paramétrer selon deux schémas : les schémas de Tiedtke et de Kerry Emanuel.

Le schéma de Tiedtke ne différencie que deux flux de masse, un ascendant et l'autre descendant qui vont agir sur l'humidité, l'énergie statique, l'eau liquide, les traceurs et les vents. Le transport est réalisé par une ascendance et une descente homogènes. Le schéma de convection utilisé par le modèle est proche de la version originale de Tiedtke (1989) et relié à la fermeture de la convergence humide.

Le schéma de Kerry Emanuel est celui qui est utilisé lors de mes simulations (Emanuel, 1993). C'est un schéma avec de multiples flux de masse, à flottabilités différenciées. L'air d'une couche sous-nuageuse est soulevé adiabatiquement jusqu'à chaque niveau  $i$  entre la base du nuage et le niveau de flottabilité neutre. Une fraction d'eau condensée est convertie en précipitations. L'air prélevé sur l'ascendance adiabatique au niveau  $i$  est mélangé à de l'air environnant, donnant un spectre de mélanges. Ces mélanges montent ou descendent selon leurs flottabilités. Le transport ascendant est assuré par une ascendance adiabatique et plusieurs ascendances diluées nourries par l'entraînement. Emanuel décrit le transport descendant par une descente précipitante et plusieurs descentes diluées. Une autre particularité du schéma d'Emanuel est que l'entraînement et le relâchement ont lieu à tous les niveaux de la colonne convective. Aussi, le schéma d'Emanuel offre l'avantage de décrire de façon plus détaillée la physique des nuages convectifs (Hourdin et al., 2006).

### ***Domaines d'application de LMDz***

LMDz peut être couplé avec les modèles d'océan, de sols, de couverture végétale (e.g. ORCHIDEE) et de glace de mer ou de chimie atmosphérique comme INCA décrit par la suite. Ainsi LMDz permet par exemple de simuler le climat actuel, de reconstituer les climats passés et de prévoir l'impact climatique de divers scénarios comme le réchauffement par effet de serre, ou l'effet de la déforestation tropicale. Plusieurs études sur le climat et ses évolutions naturelles et anthropiques ont déjà utilisé ce module de physique (Nesmes-Ribes et al., 1993; Le Treut et al., 1994; 1998). De nombreuses simulations ont été effectuées sur le changement climatique et ses impacts sur l'environnement en intégrant le modèle climatique IPSL-CM4 (Friedlingstein et al., 2001; Dufresne et al., 2002). Récemment, LMDz a été utilisé pour effectuer des projections du changement climatique pour le 5ème rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat). En plus de la version terrestre de LMDz, des versions planétaires ont été développées pour étudier l'atmosphère d'autres planètes notamment Mars (Hourdin et al., 1993; Forget et al., 1999) et Titan (Hourdin et al., 1995; Rannou et al., 2006).

### **3.2.2 INCA : modèle de chimie et aérosols**

INCA est développé au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) (Hauglustaine et al., 2004). Ce module de chimie et d'aérosols est appelé par le modèle avec un pas de temps de 30 min et permet de simuler interactivement les gaz à effet de serre de longues durées de vie ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , ...). LMDz-INCA calcule les émissions, la convection (transport des gaz traces), les transformations photochimiques, et les dépôts secs et humides des espèces chimiques et

des aérosols.

### ***Le schéma chimique***

Plusieurs versions du module INCA, avec des degrés de complexité des processus chimiques différents (chimie gazeuse simplifiée, prise en compte des COV, aérosols, etc...), ont été développées. Ainsi, une première version est utilisée pour le transport des traceurs inertes et ne prend pas en compte les transformations chimiques. Une version améliorée a été ensuite conçue pour calculer le temps d'évolution des traceurs notamment celui des gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Dans une version plus récente (INCA\_CH4), décrite et évaluée par Hauglustaine et al. (2004), le schéma d'oxydation du méthane a été introduit afin de pouvoir calculer la distribution de l'ozone troposphérique et du radical hydroxyle OH. Les émissions et les réactions chimiques faisant intervenir le  $\text{CH}_4$ , le CO, l' $\text{O}_3$  et les  $\text{NO}_x$  sont prises en compte dans cette version. D'autres versions (e.g. INCA\_CH4\_AER) ont été développées pour étudier la distribution des aérosols tels que le sulfate, poussière, carbone organique, ... et leur impact sur le climat (Bauer et al., 2004; Guibert et al., 2005; Schulz et al., 2006). Il existe aussi une version dédiée à l'étude de la chimie stratosphérique (INCA\_STRAT) qui est couplée avec une version de LMDz à 50 niveaux d'altitude (Jourdain, 2003).

La version utilisée dans mon étude est la INCA\_NMHC\_AER qui combine les hydrocarbures non méthaniques ou COVNM (NMHC en anglais) et les aérosols (AER).

Cette version est basée sur la version INCA\_NMHC (Folberth et al., 2006). En plus de la chimie de  $\text{CH}_4$ - $\text{NO}_x$ -CO- $\text{O}_3$ , représentative de la chimie de fond dans la troposphère, elle prend en compte le schéma d'oxydation des COV et de leurs produits d'oxydation. La présence des COV, d'origine naturelle et anthropique, permet d'étudier l'impact du changement de la biosphère sur la chimie troposphérique et sur le climat. Ainsi, en plus de la distribution en ozone, celle de ses précurseurs peut être représentée.

Le schéma chimique inclus un total de 83 espèces dont 58 peuvent être transportés. Il y a 43 réactions de photolyse, 217 réactions thermodynamiques et 4 réactions hétérogènes. Ces différentes réactions sont référencées dans l'Annexe C. Ainsi les mécanismes d'oxydation plusieurs COV ou même de l'isoprène sont pris en compte. De plus les alcanes ayant jusqu'à 3 atomes de carbone (C3) (e.g. méthane, éthane, propane) sont traités explicitement alors que d'autres espèces (e.g. n\_butane, iso\_hexane, i\_butane) sont regroupées dans l'espèce ALKAN. Il en est de même pour les alcènes à longue chaîne (e.g. 1\_butene, 1\_pentene) qui sont regroupés dans l'espèce ALKEN alors que l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et le propène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) sont traités individuellement.

Les réactions et les expressions analytiques des constantes de réactions sont basées sur le schéma de Brocheton (1999). Ces dernières ont été revues et actualisées par Folberth et al. (2005, 2006) suivant une compilation de résultats d'Atkinson et al. (1997), de De More et al. (1997) et de Sander et al. (2000, 2003). La température, la pression et la concentration de vapeur d'eau utilisées pour le calcul des taux de réactions chimiques sont fournies à chaque pas de temps par la partie physique du modèle.

En ajoutant les aérosols dans le modèle, on peut ainsi modéliser les émissions de carbone suie, de  $\text{SO}_2$ , de la poussière, du sel marin, ... (Textor et al., 2006). On peut donc avoir accès aux propriétés optiques et radiatives des aérosols (Koch et al., 2009).

### ***Les dépôts sec et humide***

Ces processus constituent des puits nets de plusieurs composés atmosphériques. Le dépôt sec est un transfert de molécules de gaz depuis l'atmosphère jusqu'à la surface de la Terre qui se

décompose en trois étapes :

- par le transfert, via la turbulence, de gaz de la couche limite de surface vers la couche adjacente à la surface (couche laminaire)
- par la diffusion des gaz à travers la couche laminaire
- par le piégeage des gaz à la surface (Seinfeld et Pandis, 1998)

Le dépôt sec des constituants chimiques comme l'O<sub>3</sub>, le HNO<sub>3</sub>, le HNO<sub>4</sub>, le CO ou le HCHO, au niveau de la surface est modélisé par des résistances par analogie avec l'électricité. Cette modélisation suit l'approche des résistances en série.

La vitesse de dépôt  $V_d$  (en cm/s) est l'inverse de la résistance totale  $R_{tot}$  qui est considérée comme la somme de trois résistances :

$$R_{tot} = R_a + R_b + R_c \text{ (en s/m)} \quad (3.8)$$

Et

$$V_d = 1 / R_{tot} \quad (3.9)$$

$R_a$ ,  $R_b$  et  $R_c$  sont respectivement la résistance aérodynamique, la résistance de la sous-couche laminaire et la résistance de surface.  $R_a$  représente les processus micro-météorologiques qui transportent les gaz à la surface. Elle dépend de l'intensité de la turbulence dans la couche laminaire.  $R_b$  est contrôlée par des processus diffusifs moléculaires et turbulents et correspond à la résistance de la couche laminaire de surface. Les résistances  $R_a$  et  $R_b$  sont calculées suivant Walcek et al. (1986). La résistance de surface  $R_c$  dépend de la solubilité, de la réactivité des gaz et des caractéristiques de la surface.  $R_c$  est calculée en utilisant la carte de la classification de la végétation donnée par De Fries et Townshend (1994), interpolée sur la grille du modèle et redistribuée suivant la classification proposée par Wesely (1989). Les variables météorologiques nécessaires au calcul des trois résistances (température, humidité spécifique, vents, précipitation, ...) sont calculées par LMDz à chaque pas de temps.

Le flux de dépôt de l'espèce s'écrit :

$$F_d = C V_d \quad (3.10)$$

où  $C$  représente la concentration dans la première couche du modèle (molécules/cm<sup>3</sup>) et  $V_d$  est définie pour l'espèce considérée.

Ainsi des vitesses de dépôt sec faibles de l'ozone sont calculées au-dessus des océans (0.05-0.1 cm/s) par Hauglustaine et al. (2004). Au-dessus des continents, les vitesses atteignent 0.4-0.5 cm/s (figure 3.2). Le dépôt de l'acide nitrique est principalement contrôlé par la stabilité des couches atmosphériques à cause de sa grande solubilité. Des valeurs entre 2 et 3 cm/s sont calculées par le modèle au-dessus de la terre. En comparant avec des études antérieures (e.g. Brasseur et al., 1998), ces vitesses sont sous-estimées d'environ 20 à 30% (Hauglustaine et al., 2004).

Le lessivage d'espèces chimiques solubles (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OOH, HCHO, HNO<sub>4</sub>, ...) est calculé séparément pour les précipitations convectives et stratiformes. La paramétrisation du lessivage est basée selon un processus de perte de premier ordre, décrit par le schéma de Giorgi et Chameides (1985) :

$$dC/dt = -\beta C \quad (3.11)$$

$C_g$  et  $\beta$  sont respectivement la concentration de l'espèce considérée et le coefficient de lessivage (en

$s^{-1}$ ).  $\beta$  est souvent exprimé en fonction de l'intensité de la pluie (Sportisse, 2007). Le lessivage associé aux précipitations stratiformes est calculé suivant le schéma de Seinfeld et Pandis (1998). Pour les précipitations convectives, la paramétrisation de Balkanski et al. (1993) est utilisée. Le taux de lessivage de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) est utilisé comme référence dans le calcul du taux de lessivage des autres espèces suivant le schéma de Seinfeld et Pandis (1998).

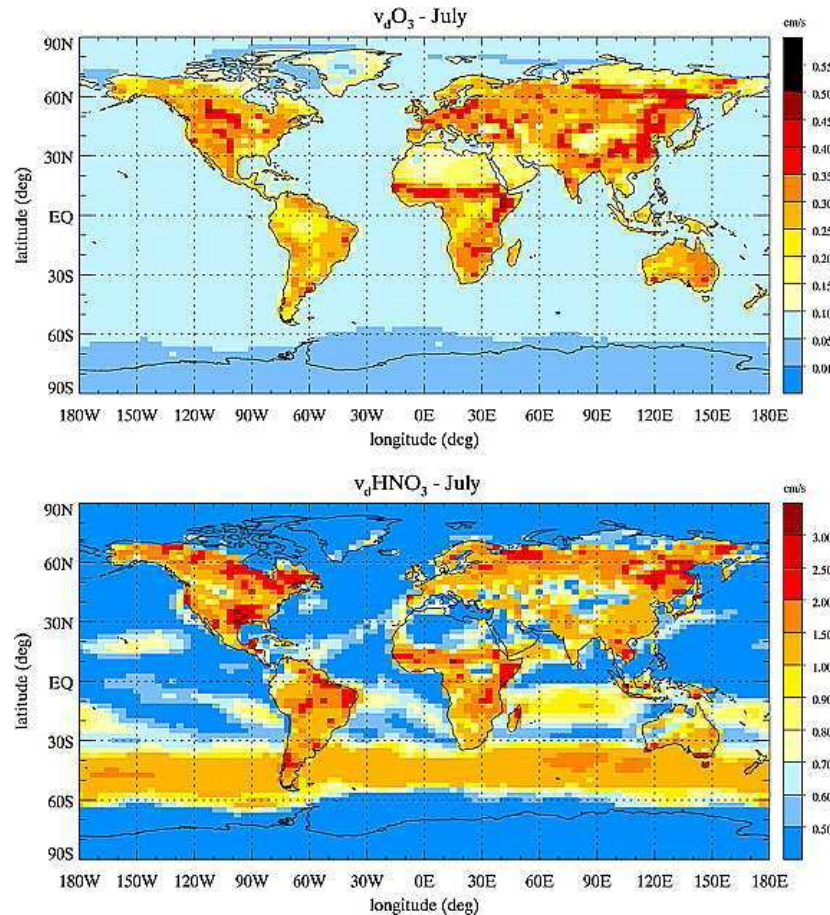


Fig 3.2 – Distribution de la moyenne mensuelle de la vitesse de dépôt sec (cm/s) de l' $O_3$  et de l' $HNO_3$  calculée par LMDz-INCA pour les conditions de juillet (Hauglustaine et al., 2004).

### 3.3 Evaluation de LMDz-INCA

Cette section donne un aperçu des performances de LMDz-INCA dans la modélisation des distributions des gaz traces et de son utilisation dans des études antérieures sur les émissions et la production de pollution.

L'évaluation globale est basée sur les travaux de Folberth et al. (2006). Dans cette étude et également dans d'Hauglustaine et al. (2004), les émissions provenaient des inventaires EDGARv3.2 (Olivier et Berdowski, 2001) pour les sources anthropiques et d'Andreae et Merlet (2001) pour les feux de la biomasse. De plus le schéma chimique utilisé est INCA\_NMHC et LMDz est utilisé dans sa version standard  $96 \times 72$ . Les études présentées utilisent toutes, sauf mention contraire, ce même schéma chimique. Les champs de vent sont ceux du CEPMMT. Les simulations de Folberth et al. (2006) ont eu lieu sur 20 ans et initialisée avec une simulation nommée spin-up de 6 mois, allant de juillet à décembre. Après cette période de spin-up, le modèle a été lancé pour 2 ans et les douze derniers mois ont été utilisés pour l'analyse. Donc les résultats présentés de Folberth et al. (2006)

correspondent à l'année 2006. Notons que mes résultats des Chapitres 5 et 6 utilisent les champs de vents de 2008 que la version que j'utilise est plus récente que celle présentée ici (LMDz3.3 et INCA1).

Le modèle calcule relativement bien les distributions d'OH et des COVNM comme le méthanol, l'acétone ou le formaldéhyde. Toutefois, il peut présenter localement une sous-estimation d'un facteur de 2.5 du méthanol sur les sites éloignées des sources de pollution (Folberth et al., 2006). De plus dans une étude d'intercomparaison entre différents modèles (comprenant LMDz-INCA) dans le cadre du projet HTAP (Hemispheric Transport of Air Pollution), on s'est aperçu qu'il existait encore de fortes incertitudes sur les émissions anthropiques de COVNM notamment en Europe (Fiore et al., 2009). Une description plus détaillée sur les distributions du CO, des NO<sub>x</sub> et de l'O<sub>3</sub> est donnée dans les sections suivantes.

### 3.3.1 Les précurseurs de l'ozone : le monoxyde carbone

La figure 3.3 illustre la distribution du CO de surface pour janvier et juillet telle que modélisée par LMDz-INCA. Les maxima de rapports de mélange atteignent 300 ppbv dans les régions polluées de l'Hémisphère Nord et au-dessus des feux de biomasse aux tropiques (Afrique et Amérique du Sud). Un fort cycle saisonnier, associé à l'activité photochimique et à l'accumulation du CO en hiver est largement visible dans l'Hémisphère Nord. Aux tropiques le cycle saisonnier du CO est largement contrôlé par la localisation et la durée de la période des feux. Dans l'Hémisphère Sud, le niveau de fond de CO au-dessus des océans prédit par le modèle est généralement inférieur à 70 ppbv.

Afin d'analyser la pertinence des simulations, les concentrations mensuelles près de la surface ont été comparées à 18 stations du réseau CMDL (cf. Chapitre 1) (Novelli et al., 2003). L'étude de Folberth et al. (2006) a montré que le modèle capturait bien les valeurs absolues et les variations saisonnières de CO dans la majorité des cas. Il existait tout de même des différences de l'ordre de 20 ppbv pour des stations aux moyennes et hautes latitudes de l'Hémisphère Sud, comme avec Cape Grim et le Pôle Sud. Mais les fortes signatures de CO dans l'Hémisphère Nord, que ce soit aux moyennes et hautes latitudes (comme par exemple à Alert, dans la Mer Baltique, à Mace Head ou aux Bermudes) ont été bien modélisées. Aux tropiques, le modèle était aussi en bon accord avec les mesures sauf pour quelques exceptions où le modèle surestimait les concentrations (comme au-dessus d'Ascension). Le modèle arrivait donc à bien simuler les concentrations de CO de sources anthropiques ou générées par les feux de biomasse.

L'étude de Folberth et al. (2006) a aussi introduit des traceurs afin de connaître l'origine des émissions de CO. Ainsi, il a été noté que le CO était émis de manière presque similaire par les sources primaires (combustion, ...) avec 1533 Tg/an que par photo-oxydation des composés carboniques réactifs (méthane, méthanol, ...) avec 1489 Tg/an.

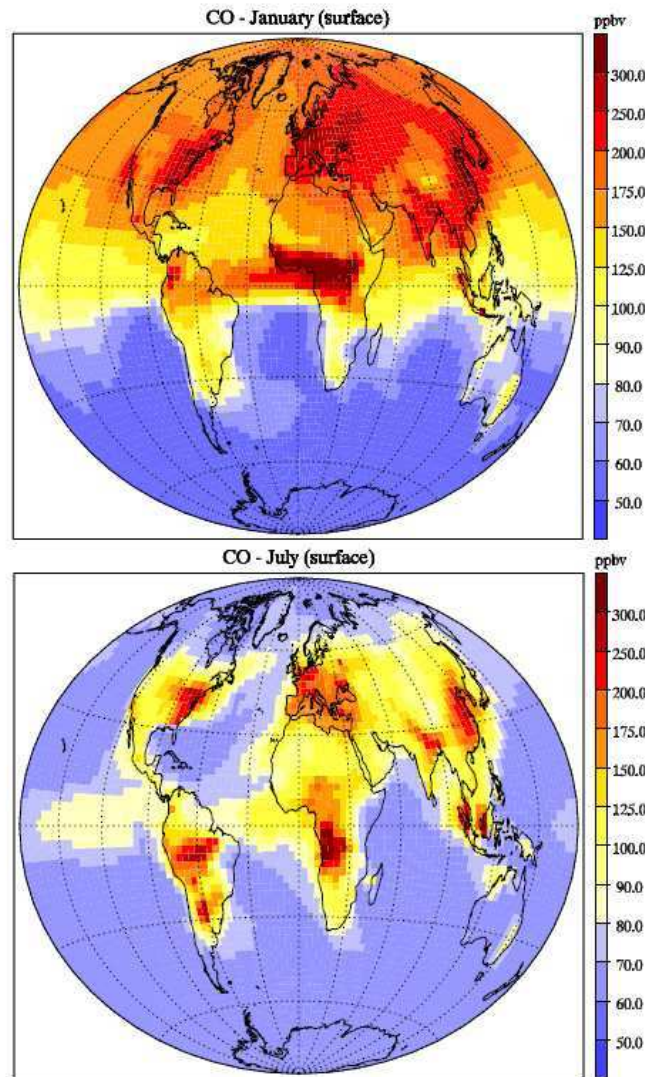


Fig. 3.3 – Distribution du rapport de mélange de CO calculée en janvier et juillet à la surface (Folberth et al., 2006).

Le transport du CO dans LMDz-INCA a aussi été utilisé précédemment, aussi bien pour étudier le transport et la photochimie dans des panaches de pollution venant d'Asie (e.g. Turquety et al., 2008) que des émissions de feux biomasse en Afrique (e.g. Chevallier et al., 2009).

### ***La pollution asiatique***

L'étude de Turquety et al. (2008), utilisant les émissions anthropiques de l'inventaire EDGARv3.2 (Olivier and Berdowski, 2001), a montré durant des événements de transport de fortes signatures de CO en 2005, en combinant les simulations de LMDz-INCA et des comparaisons avec les mesures satellitaires ACE-FTS, MOPITT et SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY) que les émissions de CO anthropiques du modèle en Asie de l'Est étaient sous-estimées par rapport aux observations. Cette sous-estimation était notamment due à une trop faible production chimique nette (soit par une destruction trop importante ou soit par des concentrations de COVNM trop faibles dans le modèle) et ce qui provoquait ainsi un faible export du CO dans la troposphère libre. Des inventaires d'émissions (Streets et al., 2006) et des études de modélisation inverse (Kopacz et al., 2009) ont aussi montré que cette région source



était sous-estimée dans les inventaires et mettent en évidence l'augmentation croissante de la consommation d'énergie fossile en Chine (Ohara et al., 2007). Ceci est en accord avec l'étude d'Uno et al. (2007) qui montre que les émissions en Asie sont aussi sous-estimées par rapport aux observations de GOME (Global Ozone Monitoring Experiment). De plus cette étude montre également que les émissions de CO liées aux feux de biomasse en Sibérie pour 2005 étaient aussi sous-estimées.

### *Les feux de biomasse en Afrique*

La région des feux en Afrique a aussi été plusieurs fois étudiée. Les travaux de Chevallier et al. (2009), utilisaient des mesures satellitaires de MOPITT, des mesures *in situ* et une version simplifiée de LMDz-INCA, nommée LMDz-SACS entre 2000 et 2006 au-dessus de l'Afrique Equatoriale. Ces travaux ont montré que le bilan du CO au-dessus de cette région était particulièrement influencé par les feux de biomasse et que les observations de MOPITT réduisaient significativement les erreurs dans chaque point de grille du modèle.

Les mesures de CO de l'instrument IASI ont déjà été utilisées dans le modèle LMDz-INCA et comparées avec celles de MOPITT afin de contraindre les émissions de CO (Fortems-Cheiney et al., 2009). Les concentrations de IASI et MOPITT présentent des signatures globalement similaires mais les inversions IASI présentent des concentrations plus faibles dans l'Hémisphère Sud et plus élevées au-dessus des panaches en Afrique et d'Asie de l'Est. Les émissions globales de CO estimées avec IASI, entre juillet et novembre 2008 étaient de 643 Tg, ce qui était similaire à celles trouvées avec MOPITT (649 Tg). Les calculs présentés dans l'étude de Fortems-Cheiney et al. (2009) ont montré que les émissions inversées à partir des observations IASI étaient donc en accord avec celles liées à MOPITT.

Le modèle a aussi été utilisé pour caractériser l'impact des feux de biomasse et des conditions météorologiques dans le bilan global du CO (Szopa et al., 2007). La comparaison entre les simulations et les mesures *in situ* du réseau ESRL (Earth System Research Laboratory) a montré que de 50 à 90% de la variabilité du CO dans les tropiques était due à celle des conditions météorologiques. Par exemple entre 1997 et 1998, le phénomène El Niño a entraîné une sécheresse dans une région d'Afrique augmentant la période de feux de biomasse.

### 3.3.2 Les précurseurs de l'ozone : Les oxydes d'azote

Afin d'évaluer les distributions verticales des NO<sub>x</sub>, les profils simulés par LMDz-INCA dans (Folberth et al., 2006) ont été comparés avec les données des campagnes du Global Tropospheric Experiment (GTE) combinées par Emmons et al. (2000). En considérant la large variabilité en temps et en espace, les profils calculés de ces espèces à courte durée de vie ont montré un accord globalement bon avec les observations. Le modèle reproduit bien la forme typique de « C » avec de plus grandes valeurs de rapports de mélange dans la CLA, une décroissance en fonction de l'altitude dans la basse troposphère et une augmentation due aux émissions par les éclairs et l'influence de la stratosphère dans la haute troposphère. Cependant le modèle, surestime les NO<sub>x</sub> au-dessus de l'Irlande à des altitudes inférieures à 8 km, par rapport aux mesures de la campagne SONEX (Subsonic assessment: Ozone and NO<sub>x</sub> Experiment), sans doute due à une surestimation des NO<sub>x</sub> dans l'inventaire EDGAR v3.2. A l'opposé dans la haute troposphère, le modèle sous-estime les concentrations (toujours en comparant avec les mesures collectées durant SONEX).

Des travaux antérieurs ont aussi souligné la difficulté de simuler l'acide nitrique dans les modèles (e.g. Bey et al., 2001) et LMDz-INCA tend à surestimer l'HNO<sub>3</sub> par un facteur 2 (Folberth et al., 2006). La mauvaise répartition de l'acide nitrique entre la phase gazeuse et les aérosols de

nitrate, et le rôle des processus hétérogènes sont des raisons possibles de ce désaccord dans les modèles (Bauer et al., 2004). Un meilleur accord avec les concentrations d' $\text{HNO}_3$  et les observations fut obtenu dans les régions éloignées des sources, en particulier avec les mesures des campagnes PEM-Tropics (Pacific Exploratory Missions) mettant en évidence que la surestimation de  $\text{HNO}_3$  était plus prononcée au-dessus des régions à forte émission de  $\text{NO}_x$ . Comme illustré dans Bauer et al. (2004), la formation PAN réduit de 10-25% l' $\text{HNO}_3$  sur les régions polluées.

LMDz-INCA tend à sous-estimer le PAN, dans les régions affectées par les feux de biomasse en comparant avec les observations de la campagne TRACE-A (TRANsport and Chemical Evolution – A) (Emmons et al., 2000). Une tendance de surestimation des concentrations simulées durant les campagnes SONEX dans les régions polluées a aussi été notée. Dans Folberth et al. (2006), le modèle semblait bien reproduire les profils de PAN dans les zones non polluées (durant PEM-West, PEM-Tropics, TRACE-A). Les concentrations de PAN mesurées présentaient un maximum entre environ 4 et 8 km en fonction de l'emplacement des profils. Ce maximum à mi-troposphère est la conséquence de la dualité entre une durée de vie croissante avec la décomposition thermique et d'une durée de vie décroissante avec la photolyse, lorsque l'altitude croît. Le modèle saisisait assez bien, qualitativement et quantitativement, cette variabilité (Folberth et al., 2006).

Hauglustaine et al. (2004) avait aussi étudié l'origine des  $\text{NO}_x$ . Dans sa version du modèle (schéma chimique  $\text{CH}_4\text{-NO}_x\text{-CO-O}_3$ ), la combustion de la biomasse (y compris les biocarburants) et les émissions des sols contribuaient respectivement à 20% et 10% dans les régions tropicales. En raison de la hausse rapide du transport dans les tropiques, cette contribution s'étendait à la troposphère moyenne et supérieure. Ainsi en juillet (2004), la combustion de la biomasse contribuait à 20-30% aux niveaux d'oxyde d'azote dans les régions tropicales du Sud et les incendies de forêts boréales contribuaient à environ 10% des  $\text{NO}_x$  au Nord de  $50^\circ\text{N}$ . Les éclairs étaient un contributeur majeur aux émissions de  $\text{NO}_x$  pouvant atteindre plus de 50% dans la troposphère tropicale supérieure pendant toutes les saisons et correspond à 0.08-0.15 TgN pour août 2006 (Barret et al., 2010). En juillet, les éclairs contribuaient à 20-30% pour les niveaux de  $\text{NO}_x$  de l'Hémisphère Nord et dans la moyenne et la troposphère supérieure (Hauglustaine et al., 2004). Les intrusions stratosphériques sont également l'autre élément important des  $\text{NO}_x$  dans la haute troposphère. Aux hautes latitudes de l'Hémisphère Sud, cette contribution s'étend jusqu'à la basse troposphère, mais reste confinée dans la haute troposphère dans l'hémisphère Nord. Enfin, les émissions des avions contribuent à 40% du niveau de  $\text{NO}_x$  dans la haute troposphère durant l'hiver dans l'hémisphère Nord. En juillet, lorsque le transport ascendant à partir des sources de surface et la foudre sont plus intenses, la contribution relative des avions diminue à 10%.

De plus le transport des  $\text{NO}_x$  et des  $\text{NO}_y$  a aussi été quantifié avec une comparaison entre modèles dans le cadre d'HTAP. Ainsi entre 12 et 24% des  $\text{NO}_x$  émis était exporté et entre 8 et 15% au-delà de 1000 km (Sanderson et al., 2008). Alors qu'entre 34 et 49% des  $\text{NO}_y$  étaient déposés dans une zone inférieure à 1000 km de leur région d'émission.

### 3.3.3 L'ozone

La distribution de l'ozone de surface est représentée dans la figure 3.4. Les maxima calculés atteignent 50-70 ppbv en été dans les régions industrialisées de l'Hémisphère Nord, où l'on trouve les sources de fortes concentrations de COVNM biogéniques, combinées aux concentrations élevées en  $\text{NO}_x$  (Est des Etats-Unis, Europe et Asie du Sud-Est) (Folberth et al., 2006). Des niveaux élevés en ozone de plus de 50 ppbv sont ici visibles au-dessus des régions de feux de biomasse. En général la distribution en ozone calculée par LMDz-INCA dans Folberth et al. (2006) était en bon accord avec des études précédentes (e.g. Hauglustaine et al., 1998; ou Bey et al., 2001).

Au-dessus des océans, le niveau de fond de l' $\text{O}_3$  était généralement 25 ppbv plus faible dans



les deux Hémisphères, à l'exception des océans Pacifique et Atlantique en hiver, où le transport d'O<sub>3</sub> à partir des couches limites continentales est clairement visible. Dans les régions éloignées des sources d'émission, comme les océans Pacifique central, Indien ou Antarctique, la concentration d'O<sub>3</sub> peut atteindre moins de 15 ppbv. Un minimum inférieur à 15 ppbv fut calculé dans le Pacifique Nord, où les concentrations en NO<sub>x</sub> sont très faibles tandis que la destruction par photolyse de l'O<sub>3</sub> y est importante (Folberth et al., 2006). L'étude de Barret et al. (2010) montre que la production d'O<sub>3</sub> via les NO<sub>x</sub> liés aux éclairs est maximale aux tropiques au niveau de l'Atlantique Nord (au-dessus des 10°N) pour l'été 2006.

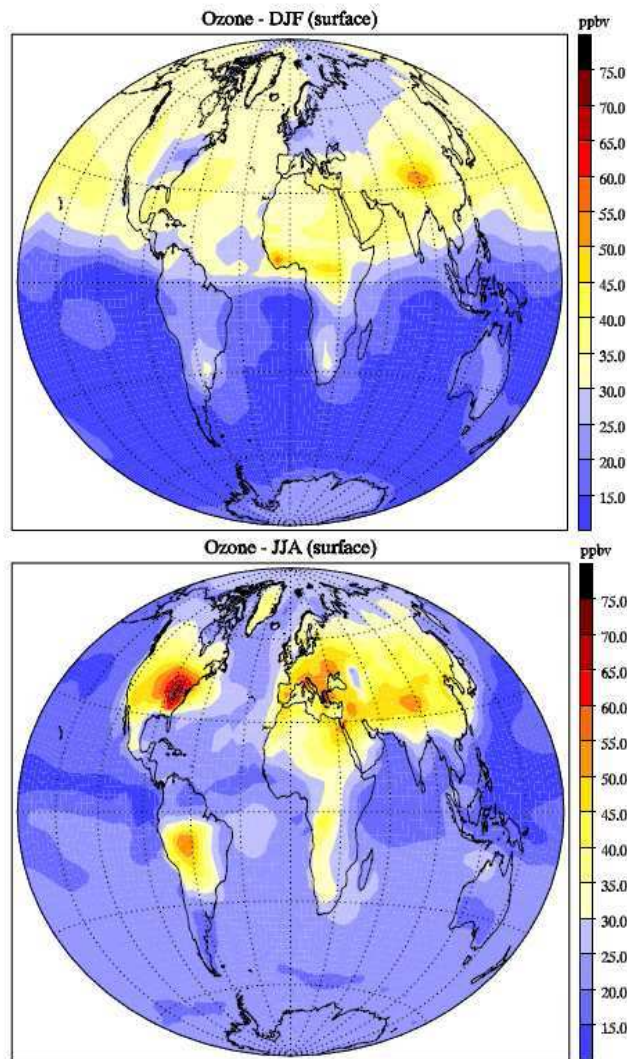


Fig. 3.4 – Distribution du rapport de mélange de l'O<sub>3</sub> calculée en hiver (décembre-janvier-février) et en été (juin-juillet-août) à la surface (Folberth et al., 2006).

Les simulations de (Folberth et al., 2006) ont été validées avec les mesures de radiosondage du réseau CMDL (Logan, 1999) moyennées sur 5 ou 10 ans selon les sites. En général les moyennes mensuelles des rapports de mélange étaient en bon accord avec les mesures notamment dans les régions subtropicales et aux moyennes latitudes. En Arctique, à Alert, le maximum printanier dans la basse troposphère et le maximum entre mai et août dans la moyenne troposphère étaient bien modélisés malgré la sous-estimation de la variabilité. La faible variabilité pour les pressions inférieures à 300 hPa fut attribuée à une mauvaise modélisation de la hauteur de la tropopause

(Hauglustaine et al., 2004). Mais le modèle capturait mal le minimum d'ozone de surface au printemps observé à Barrow (Alaska), attribués à la chimie du brome. La variabilité et les maxima dans les régions polluées aux moyennes latitudes Nord étaient bien simulés ainsi qu'aux subtropiques et aux moyennes latitudes de l'Hémisphère Sud. Cependant une sous-estimation du cycle saisonnier et de la magnitude de l'ozone existait au Pôle Sud durant une grande partie de l'année (avril à novembre). L'origine de cette différence n'est pas encore claire et pourrait être associée à la faible destruction photochimique de l'ozone au-dessus dans cette région polaire ou au dépôt sec à la surface des continents à la mauvaise modélisation des processus de transport.

Dans le cadre du projet HTAP, des tests de sensibilité au-dessus de quatre régions sources (Europe, Asie de l'Est, Asie du Sud et Amérique du Nord) ont été réalisés (Fiore et al., 2009). Une diminution de 20% de certains précurseurs de l'O<sub>3</sub> (CO, NO<sub>x</sub> et COVNM) a donc été établie. Il a été constaté que l'ensemble des modèles surestimait l'O<sub>3</sub> de surface par rapport aux observations, en Europe en été ainsi qu'aux Etats-Unis et au Japon au printemps. Ce test a aussi permis de voir que l'O<sub>3</sub> de surface était plus sensible aux émissions extérieures au printemps et à la fin de l'automne. Alors qu'en juillet, les fortes valeurs d'O<sub>3</sub> de surface étaient plus sensibles aux émissions locales. L'étude de Jonson et al. (2010) a quant elle montré à travers ce même exercice d'intercomparaison de modèles que LMDz-INCA était globalement en bon accord avec les mesures d'ozone et arrivait à bien représenter le cycle saisonnier. Toutefois certains biais existent, comme dans la basse troposphère au-dessus de Yakutsk (Sibérie) où la corrélation avec les mesures est de -0.9 pour l'automne 2001. Dans ce projet, l'impact de l'ozone sur la santé a aussi été investigué (Casper-Anenberg et al., 2009).

### 3.4 Résumé et conclusions

Ce Chapitre nous a permis de présenter le modèle global LMDz-INCA et la méthode d'assimilation de données du filtre de Kalman utilisée durant ma thèse.

Avec la résolution standard du modèle (de 3.75° en longitude et 2.5° en latitude), la vaste gamme de réactions chimiques troposphériques présente dans le module de chimie INCA dans sa version incluant les COVNM, nous donne une bonne modélisation des sources et des puits principaux gaz constituant la troposphère. Une évaluation globale du modèle dans cette version standard a déjà été effectuée dans Folberth et al. (2006). Le modèle simule bien la distribution et le cycle saisonnier du CO à l'exception d'une surestimation de 20 ppbv dans l'Hémisphère Sud (aux moyennes et hautes latitudes). Une comparaison avec les profils de NO<sub>x</sub>, de PAN et d'HNO<sub>3</sub> indique que le modèle est capable de bien reproduire la distribution des oxydes d'azote même si un problème de surestimation de l'acide nitrique est noté. Il s'agit d'un problème récurrent dans les modèles globaux. Les études de sensibilité effectuées dans des travaux précédents ont confirmé l'importance des éclairs comme une source de NO<sub>x</sub>, contribuant à 50% des NO<sub>x</sub> dans les tropiques (Hauglustaine et al., 2004; Barret et al., 2010). A travers une étude d'intercomparaison, LMDz-INCA a montré que la distribution de l'ozone de surface était surestimée en été en Europe; et au printemps aux Etats-Unis et au Japon (Fiore et al., 2009), même si la distribution globale est en accord avec des études précédentes (Folberth et al., 2006).

Le passage à une version avec un maillage de 96 cellules en longitude et de 95 cellules en latitude (respectivement 3.75° et 1.89°) nous permettra sans doute d'améliorer les accords avec les observations. Associé au modèle, l'assimilation, est un outil essentiel pour obtenir de meilleures simulations des épisodes de pollution qui sont parfois difficiles à modéliser avec les inventaires d'émissions utilisés dans les modèles. D'autant qu'ils ne sont pas disponibles en temps réels ce qui

explique les difficultés d'adaptions de tels inventaires dans la modélisation d'épisodes de pollution.

De nombreuses études, utilisant par exemple le filtre de Kalman pour l'assimilation, des observations satellitaires de CO ont permis un bon accord avec des mesures prises sur le terrain. Dans les études antérieures, des études sur le transport de pollution ou des tests de sensibilité dans les régions sources ont été effectuées. Cependant ces études se sont majoritairement focalisées sur les zones peuplées (Asie, Afrique, Amérique du Nord, etc.) et non sur l'Arctique. Le projet POLARCAT est donc une bonne occasion pour se consacrer à la modélisation de la pollution dans cette zone reculée. Cependant avant de commencer cette étude en Arctique, et de combiner le modèle et les mesures satellitaires de l'instrument IASI (cf. Chapitre 2), il est nécessaire de valider ces dernières. Le Chapitre 4 est donc consacré à l'analyse en Arctique des observations du CO par IASI et notamment de définir les performances de ces mesures au-dessus des régions sources ou au-dessus des surfaces enneigées ou de la banquise.

## Chapitre 4

# Analyse des mesures de CO de l'instrument IASI en Arctique

L'orbite polaire de MetOp-A permet à l'instrument IASI d'être un témoin privilégié du transport à longue distance des panaches de pollution en Arctique. Néanmoins comme pour tout instrument il est nécessaire d'en valider les produits afin de déterminer la cohérence des mesures spatiales. Ce Chapitre a donc pour objectif de présenter une validation des mesures de CO. Cette étude a fait l'objet d'une publication scientifique durant ma thèse (Pommier et al., 2010).

Les mesures satellitaires ont besoin d'être validées avec des mesures indépendantes telles que des mesures aéroportées. C'est pourquoi nous évaluons ici la qualité des données CO de IASI en Arctique, en profitant des campagnes intensives d'observations aéroportées POLARCAT conduites dans le cadre de l'API (décrites dans le Chapitre 1). Durant le projet POLARCAT j'ai été amené à participer activement à la préparation des vols en tant qu'assistant prévisionniste et plus particulièrement au Groenland durant la campagne de l'été 2008.

Plusieurs profils de CO ont été collectés, aussi bien durant les atterrissages et les décollages des avions que pendant des vols d'exploration de pollution et aussi dans le cadre des vols dédiés à la validation des mesures satellitaires. Des difficultés spécifiques associées aux inversions en Arctique sont étudiées comme l'inversion au-dessus de la glace, les observations au-dessus des régions sources ou les variations saisonnières des observations de CO. Les mesures *in situ* embarquées dans les avions sont limitées en altitude, n'atteignant que ~ 7-12 km (selon la capacité de l'appareil). Ainsi, pour l'évaluation des profils verticaux inversés de IASI, j'ai utilisé les profils *in situ*, complétés avec une climatologie construite à partir des profils au limbe obtenus par l'instrument ACE-FTS, selon les différentes saisons et les latitudes.

Ce Chapitre s'organise de la façon suivante : une description générale des inversions des produits CO est donnée ainsi que les détails des mesures aéroportées utilisées pour la validation. Une comparaison qualitative des observations IASI est réalisée avec les mesures *in situ* en mettant en évidence l'enjeu d'un critère de co-localisation cohérent et montrant le potentiel de l'usage des données IASI dans l'observation de la distribution spatiale des panaches de CO. Ensuite la méthodologie adoptée pour la validation des mesures CO IASI est décrite. Une comparaison quantitative et une évaluation statistique de la qualité des inversions CO IASI au printemps et en été 2008 sont fournies.

## 4.1 Les mesures CO IASI

### 4.1.1 Les inversions CO

Comme décrit dans le Chapitre 2, IASI est un instrument mesurant avec une géométrie de visée au nadir le rayonnement IR émis par la surface et les différentes couches atmosphériques. Il s'agit d'un spectromètre à TF qui permet, à partir de spectres atmosphériques, de dériver des distributions globales de concentrations de plusieurs espèces telles que le CO, l'O<sub>3</sub>, l'HNO<sub>3</sub>, le CH<sub>4</sub>, l'H<sub>2</sub>O, le NH<sub>3</sub> et d'autres gaz traces réactifs (Clerbaux et al., 2009; George et al., 2009; Boynard et al., 2009; Wespes et al., 2009; Razavi et al., 2009; Herbin et al., 2009; Coheur et al., 2009; Clarisse et al., 2008). Grâce à son orbite polaire et son large balayage, IASI a une bonne couverture permettant l'étude du transport de polluants en Arctique.

Les distributions de CO sont dérivées à partir du spectre de luminances (intervalle spectral entre 2143 et 2181 cm<sup>-1</sup>), en utilisant l'algorithme d'inversion FORLI-CO (Fast Optimal Retrievals on Layers for IASI-CO) développé à Université Libre de Bruxelles (ULB) (Turquety et al., 2009; George et al., 2009). L'algorithme est basé sur l'OEM (Optimal Estimation Method, cf. Chapitre 2). Outre les spectres de luminances mesurés par IASI (données de niveau 1C), l'algorithme utilise en entrée les profils atmosphériques de température et de vapeur d'eau fournis soit par le CEPMMT soit par EUMETSAT à travers le système EUMETCAST (Schluessel et al., 2005) (ce sont les données restituées à partir des mesures IASI, appelées données de niveau 2) ainsi que l'émissivité de surface provenant de la climatologie MODIS/Terra (MODerate resolution Imaging Spectroradiometer/Terra) (Wan, 2008). Dans cette étude, nous avons utilisé les profils atmosphériques de température et de vapeur d'eau provenant des analyses du CEPMMT, co-localisées en temps et en espace aux observations IASI, car les données de niveau 2 n'étaient pas encore disponibles. L'algorithme FORLI-CO fournit des profils de CO en rapport de mélange (vmr pour volume mixing ratio en anglais) et des colonnes partielles sur 19 niveaux d'altitude allant de la surface jusqu'au sommet de l'atmosphère (60 km) pour chaque kilomètre, ainsi que des diagnostics de caractérisation d'erreur, incluant une matrice *a posteriori* de variance-covariance d'erreur et une matrice de fonction de lissage. A partir de ces matrices, une erreur scalaire et un vecteur de fonction de lissage peuvent être calculés et fournis avec la colonne totale.

Comme décrit dans le Chapitre 2, l'OEM permet de caractériser les inversions, en donnant le contenu en information du profil inversé, mais également d'établir un bilan d'erreur détaillé. L'OEM recherche une solution optimale pour le profil de CO en considérant un spectre de radiance IASI donné et la matrice de covariance d'erreur de mesure associée  $S_e$ . Puisque plusieurs solutions peuvent correspondre aux observations, il est nécessaire de contraindre les résultats avec une information *a priori* contenant à la fois la valeur moyenne *a priori* attendue  $x_a$ , et la variabilité autorisée autour de cette moyenne appelée matrice de covariance *a priori*  $S_a$  (figure 4.1). Dans le but de construire une matrice représentative des conditions aussi bien polluées que des niveaux de fond, l'information *a priori* a été construite en utilisant une base de données de profils de CO, comprenant les profils d'aéronefs à l'atterrissage et au décollage dans le cadre du programme MOZAIC (Measurements of OZone and water vapor by AIRbus in-service airCRAFT) (Nédélec et al., 2003), d'observations satellitaires ACE-FTS dans la haute troposphère et la basse stratosphère (Clerbaux et al., 2005) et les distributions calculées par le modèle global de chimie-transport LMDz-INCA (Turquety et al., 2008).

La solution OEM peut être trouvée par itération selon (et en accord avec l'équation 2.28) :

$$\hat{x}_{i+1} = x_a + \mathbf{D}_y [y - \mathbf{F}(\hat{x}_i) - \mathbf{K}_i(x_a - \hat{x}_i)] \quad (4.1)$$

avec  $\mathbf{D}_y = \hat{\mathbf{S}}_i \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_e^{-1}$  et  $\hat{\mathbf{S}}_{i+1} = (\mathbf{K}_{i+1}^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K}_{i+1} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}$ .  $\mathbf{K}_i$  est le Jacobien à l'état  $x_i$ ,  $\mathbf{K}_i^T$  est sa transposée et  $\hat{x}_{i+1}$  est le vecteur d'état mis à jour. La matrice  $\mathbf{D}_y$  est connue comme la matrice de contribution des fonctions. L'erreur de covariance de la solution est donnée par  $\hat{\mathbf{S}}_{i+1}$ . L'itération démarre avec l'estimation de l'état initial choisie pour être l'information *a priori*  $x_a$ , de covariance  $\mathbf{S}_a$ , et se termine quand la convergence a été atteinte.

Les colonnes totales IASI obtenues à partir du FORLI-CO ont été évaluées par George et al. (2009) à l'échelle globale et par Turquety et al. (2009) à l'échelle locale (dans les panaches de feux de biomasse). George et al. (2009) ont comparé les colonnes totales IASI avec les colonnes totales des instruments AIRS, MOPITT, et TES. Les résultats montrent de bons accords, avec un biais moyen de 7% environ. Il a été constaté que les colonnes totales MOPITT étaient plus élevées que les colonnes totales IASI avec un biais moyen de 11.4% pour les mesures situées au Nord de 45°N. Les colonnes totales AIRS et IASI étaient en bon accord dans la bande [45°; 90°N] (biais moyen de 2.6% - corrélation ~ 0.85) mais un biais moyen plus important a été trouvé pour les concentrations élevées (~ 17%). Les colonnes totales TES étaient globalement plus faibles que celles obtenues à partir des mesures IASI (biais moyen de 6.2 % pour août 2008) (George et al., 2009).

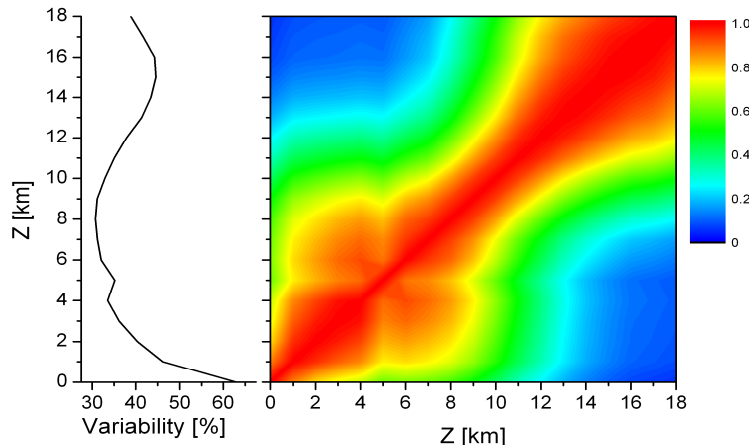


Fig. 4.1 - Variabilité du CO *a priori* en pourcentage et matrice de corrélations obtenue à partir de la matrice de covariance  $\mathbf{S}_a$  utilisée dans l'algorithme d'inversion FORLI-CO.

Pour caractériser la sensibilité verticale et la résolution des inversions CO IASI, la matrice de fonctions de lissage et le DOFS (Degree Of Freedom for Signal en anglais) sont utilisés (Rodgers et al., 2000). Le DOFS, représente le nombre de niveaux indépendants qui peuvent être restitués et la fonction de lissage peut être considérée comme une fonction de poids caractérisant la sensibilité verticale de chaque mesure de CO en tenant compte de l'information fournie par le profil *a priori* (cf .Chapitre 2). Le type de visée de IASI, implique une résolution verticale limitée, de l'ordre de 6 km pour le CO et l'étude de George et al. (2009) a montré que les inversions CO IASI avaient entre 0.8 et 2.4 niveaux d'informations indépendantes sur la verticale. Des exemples de sensibilité IASI ont été rapportés dans cette étude.

### 4.1.2 Performance des inversions IASI en Arctique

En Arctique, le DOFS est généralement faible en raison des températures de surface froides dans cette région. Un DOFS plus élevé est obtenu lorsque le contraste thermique est important (Clerbaux et al., 2009), ce dernier variant en fonction du type de surface et du cycle diurne (cf. figure 2.15). Au-dessus de ma zone de travail (des moyennes aux hautes latitudes), comme montré sur la figure 4.2, le DOFS varie de 0.6 à 2.2 le jour et de 0.3 à 2.0 la nuit en avril 2008 alors qu'il varie de 1.0 à 2.3 le jour et de 0.9 à 2.2 la nuit en juillet 2008. Les conditions dites « jour » et « nuit » correspondent à un angle zénithal solaire (SZA pour solar zenith angle en anglais) inférieur ou égal à  $83^\circ$  supérieur ou égal à  $90^\circ$  respectivement. Il est à noter que dû aux effets orographiques, de faibles valeurs de DOFS sont trouvées au-dessus du Groenland au printemps et au-dessus du Nord de la Chine près de la Mongolie en été.

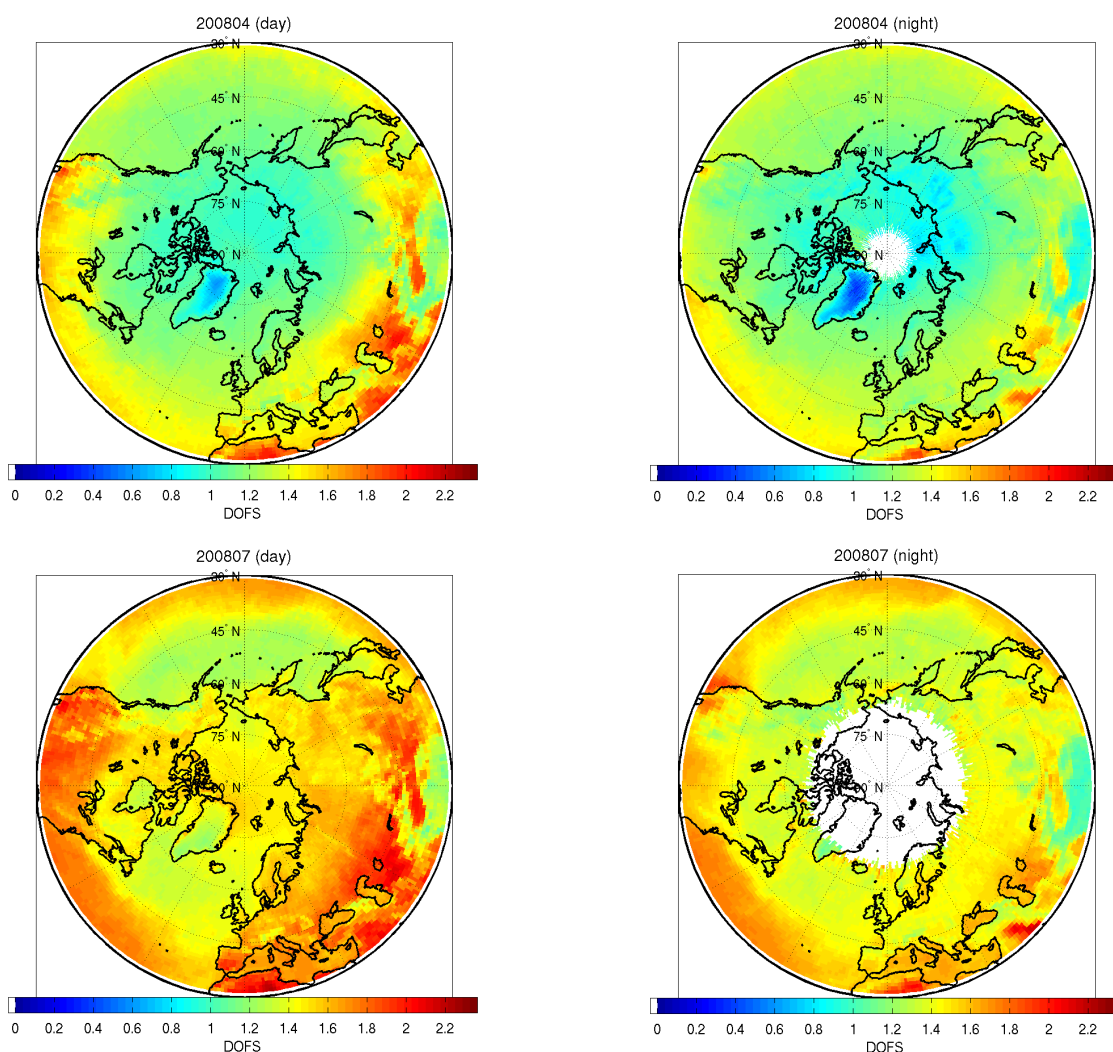


Fig. 4.2 – Distributions mensuelles du DOFS IASI moyennées sur une grille de  $1^\circ \times 1^\circ$  pour avril 2008 (haut) et juillet 2008 (bas) pour le jour (gauche) et la nuit (droite).

Pour caractériser l'incertitude dans l'inversion, le biais moyen entre les spectres observés et ajustés (appelée résidu) et l'erreur RMS (Root Mean Square) associée ont été analysés. Dans cette étude, le biais moyen est exprimé comme le pourcentage de l'erreur RMS totale durant la journée et pour les deux saisons (printemps et été). Il correspond plus précisément à la moyenne des valeurs absolues des résidus, ce qui indique si les résidus sont bien centrés autour de zéro. L'erreur RMS



provient de différents facteurs tels que les erreurs liées à la géométrie du sondage (erreur de lissage), à l'instrument (erreur de mesure), aux incertitudes sur le profil de température et de vapeur d'eau, sur l'émissivité, et les erreurs sur la concentration des autres espèces "inversées". La figure 4.3 montre une distribution moyennée mensuellement du biais moyen et de l'erreur RMS associée.

Des valeurs importantes d'erreur RMS sont observées au-dessus des continents et plus spécialement en été. De larges erreurs sont associées au problème d'émissivité au-dessus des déserts lié à la présence de sable (Sahara, Nevada ou désert de Gobi). Il est à noter que dans l'étude de Turquety et al. (2009), les données présentant une erreur RMS supérieure à  $3.5 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  ont été filtrées. Cependant de telles valeurs d'erreur RMS ne sont pas rencontrées en Arctique puisqu'elles varient entre  $1.19$  et  $1.40 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  en avril et entre  $1.45$  à  $1.70 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  en juillet, en journée (intervalle interquartile, cf. Annexe D).

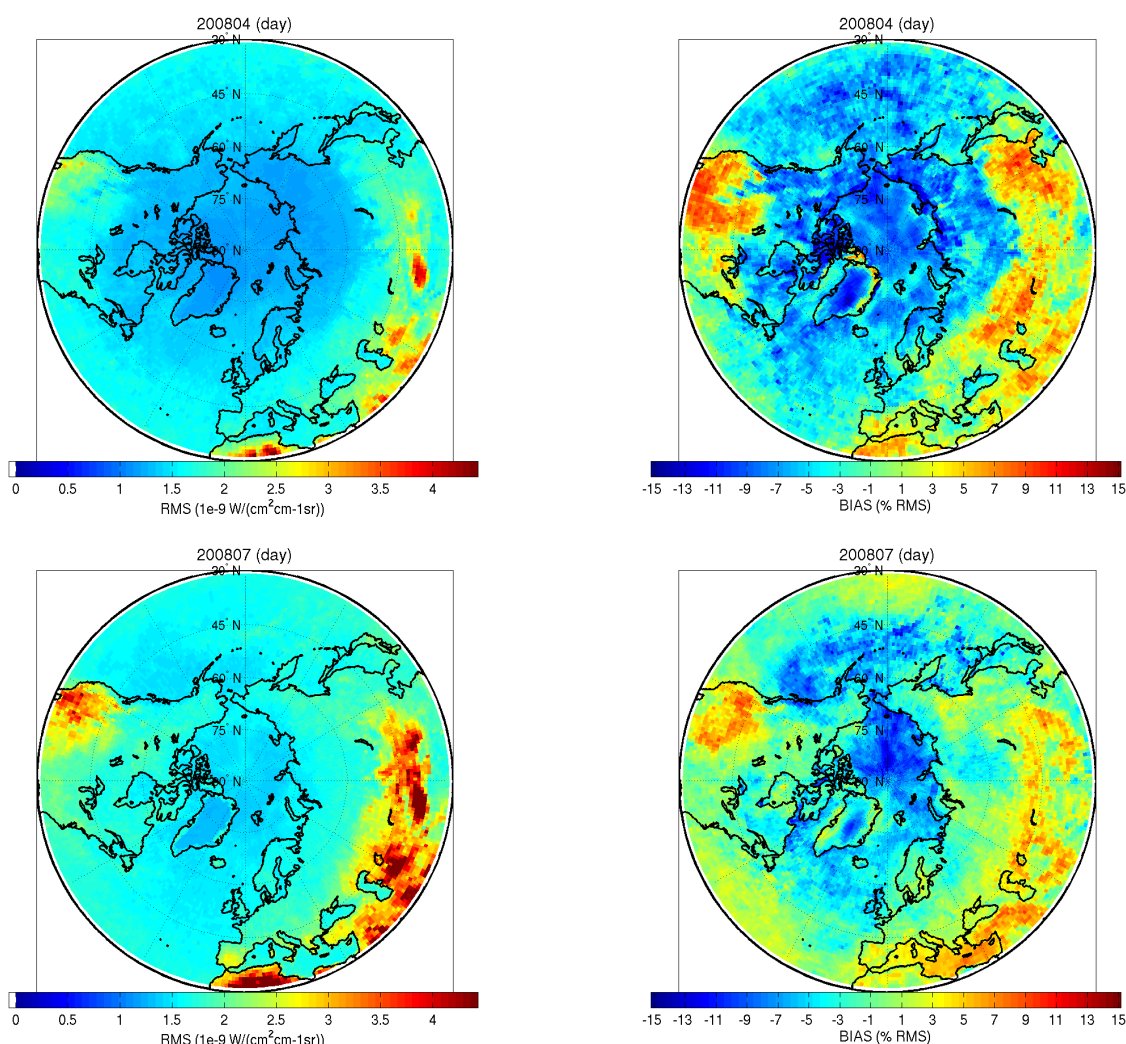


Fig. 4.3 – Distributions mensuelles de l'erreur RMS IASI (gauche) et du biais moyen (exprimé en pourcentage de l'erreur RMS) (droite), moyennées sur une grille de  $1^\circ \times 1^\circ$  pour avril 2008 (haut) et juillet 2008 (bas). Seules les données de jour sont traitées.



Tab 4.1 – Résumé des performances de l'instrument IASI en termes de colonne totale de CO, d'erreur RMS et de DOFS. Pour chaque cas, la moyenne et l'écart-type au-dessus des régions de référence sont fournis. Les régions sont définies de la façon suivante : Océan Pacifique ([130°O 180°O];[40°N 55°N]), Amérique du Nord ([60°O 120°O];[50°N 70°N]), Asie ([100°E 160°E];[50°N 70°N]), Europe ([10°O 20°E];[40°N 60°N]), et Pôle Nord ([180°O 180°E];[75°N 90°N]).

		avril 2008			juillet 2008		
		CO total ( $10^{18}$ molécules/cm <sup>2</sup> )	RMS ( $10^{-9}$ W/(cm <sup>2</sup> cm- sr))	DOFS	CO total ( $10^{18}$ molécules/cm <sup>2</sup> )	RMS ( $10^{-9}$ W/(cm <sup>2</sup> cm- sr))	DOFS
Jour	Océan Pacifique condition polluée <sup>1</sup>	2.6 ± 0.3	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.1	2.1 ± 0.3	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.1
		3.5 ± 0.6	1.5 ± 0.3	1.2 ± 0.1	3.6 ± 0.8	1.8 ± 0.7	1.2 ± 0.1
	Amérique du Nord condition polluée <sup>1</sup>	2.3 ± 0.4	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1	2.1 ± 0.3	1.7 ± 0.5	1.5 ± 0.2
		3.4 ± 1.0	1.7 ± 0.5	1.0 ± 0.1	3.6 ± 1.0	2.2 ± 0.8	1.4 ± 0.2
	Asie condition polluée <sup>1</sup>	2.4 ± 0.3	1.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1	2.0 ± 0.4	1.7 ± 0.4	1.5 ± 0.2
		3.6 ± 1.0	1.4 ± 0.4	1.1 ± 0.2	4.5 ± 2.0	1.9 ± 0.7	1.4 ± 0.2
	Europe condition polluée <sup>1</sup>	2.4 ± 0.3	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.3	1.8 ± 0.5	1.6 ± 0.2
		3.3 ± 0.3	1.9 ± 0.5	1.3 ± 0.1	3.3 ± 0.3	2.5 ± 0.8	1.4 ± 0.2
	Pôle Nord condition polluée <sup>1</sup>	2.1 ± 0.4	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.4	1.4 ± 0.3	1.5 ± 0.1
		3.4 ± 0.4	1.2 ± 0.3	0.9 ± 0.1	3.4 ± 0.4	1.9 ± 0.7	1.4 ± 0.1
Nuit	Océan Pacifique condition polluée <sup>1</sup>	2.6 ± 0.2	1.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1	2.1 ± 0.3	1.6 ± 0.4	1.3 ± 0.1
		3.5 ± 0.5	1.6 ± 0.5	1.2 ± 0.1	3.7 ± 0.8	2.0 ± 1.2	1.2 ± 0.1
	Amérique du Nord condition polluée <sup>1</sup>	2.3 ± 0.4	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.1	2.1 ± 0.3	1.6 ± 0.5	1.4 ± 0.1
		3.4 ± 0.4	1.9 ± 0.5	1.0 ± 0.2	3.8 ± 3.3	1.9 ± 0.7	1.3 ± 0.1
	Asie condition polluée <sup>1</sup>	2.3 ± 0.4	1.2 ± 0.2	1.0 ± 0.1	2.1 ± 0.4	1.6 ± 0.4	1.4 ± 0.1
		3.6 ± 0.7	1.5 ± 0.4	1.0 ± 0.2	4.3 ± 1.6	2.0 ± 0.8	1.3 ± 0.1
	Europe condition polluée <sup>1</sup>	2.4 ± 0.3	1.5 ± 0.3	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.3	1.6 ± 0.4	1.5 ± 0.1
		3.2 ± 0.2	2.0 ± 0.4	1.2 ± 0.1	3.3 ± 0.3	2.2 ± 0.6	1.3 ± 0.1
	Pôle Nord condition polluée <sup>1</sup>	2.1 ± 0.5	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	---	---	---
		3.5 ± 0.6	1.7 ± 0.5	0.9 ± 0.1	---	---	---

Le tableau 4.1 résume les performances de l'instrument IASI au-dessus des trois régions ayant un impact sur la pollution en Arctique (Amérique du Nord, Asie et Europe) et des deux régions

<sup>1</sup> Les conditions polluées sont définies comme les conditions où les colonnes totales de CO excèdent  $3 \times 10^{18}$  molécules/cm<sup>2</sup>.

recevant la pollution (Océan Pacifique et Pôle Nord) pour des conditions de jour et de nuit. Au-dessus de chaque région, les conditions dites « polluées » définies comme les régions où la colonne totale de CO est supérieure ou égale à  $3 \times 10^{18}$  molécules/cm<sup>2</sup> et le niveau de fond qui correspond à des colonnes totales inférieures  $3 \times 10^{18}$  molécules/cm<sup>2</sup> sont séparées. En ne séparant pas ces deux conditions, l'erreur RMS globale est de  $1.5 \times 10^{-9}$  W/(cm<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> sr) environ en avril et de  $1.8 \times 10^{-9}$  W/(cm<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup> sr) environ en juillet (que ce soit le jour ou la nuit). Durant ces deux périodes, les plus fortes valeurs d'erreur RMS (et de biais) sont présentes dans des conditions polluées comparées au niveau de fond.

## 4.2 Les données CO utilisées pour la validation de celles de IASI

Les données CO utilisées pour la validation ont été récoltées lors des campagnes POLARCAT (décrites dans le Chapitre 1). Tous les vols utilisés sont représentés sur la figure 4.4.

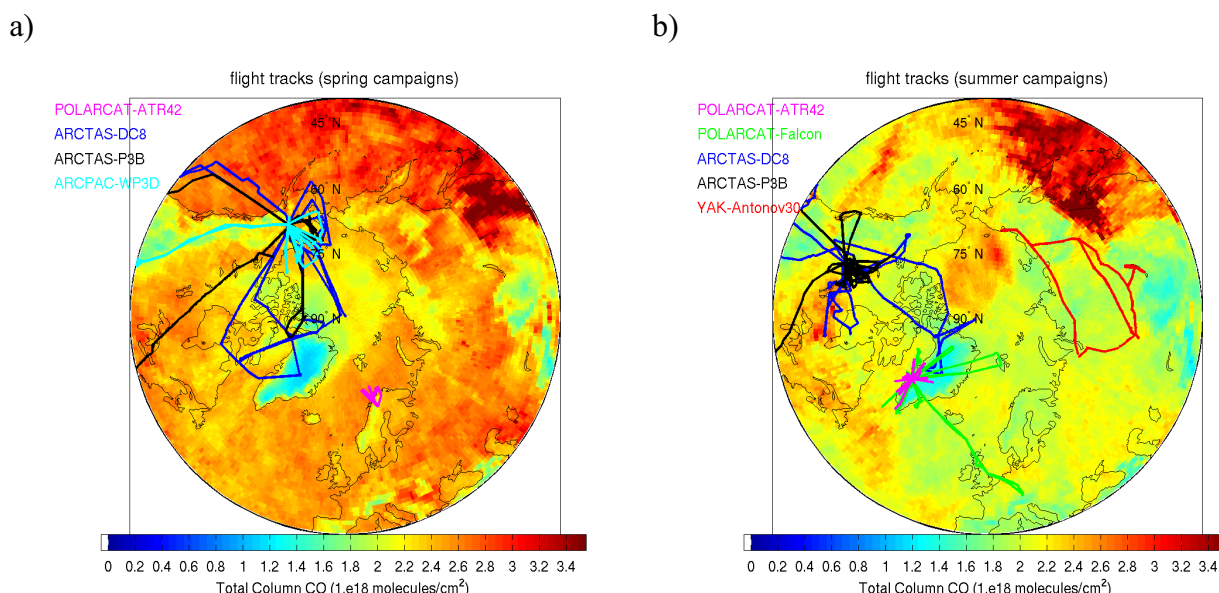


Fig. 4.4 – Vue de l'ensemble des vols des campagnes POLARCAT au printemps (a) et en été (b). Le DC-8 est représenté par les traits en bleu, le P-3B en noir, l'ATR-42 en magenta, le WP-3D en cyan, le Falcon-20 en vert et l'Antonov-30 en rouge. Les vols sont superposés à des cartes de moyennes mensuelles de colonnes totales de CO IASI (données de jour) sur une grille de  $1^\circ \times 1^\circ$  pour avril et juillet 2008.

Pour les deux saisons, printemps et été, la validation a été étendue à tous les vols, comprenant les vols de transit et les vols de la campagne ARCTAS-CARB (California Air Resources Board) décrits dans Jacob et al. (2010), allant du 18 au 24 juin 2008. Selon les saisons et les zones de vols, différentes masses d'air ont été échantillonnées principalement dans la troposphère libre mais parfois aussi dans la CLA ou la basse stratosphère. Cela inclut donc des masses d'air propres, des panaches de pollution provenant de sources anthropiques d'Europe, d'Asie et d'Amérique du Nord et des panaches de feux de forêts de Sibérie et du Canada. Les données de CO de IASI utilisées dans cet exercice de validation ont été accumulées aussi bien durant les orbites du matin que de l'après-midi, principalement en journée en raison de l'été polaire.

La description générale des mesures de CO à bord des avions est fournie dans le tableau 4.2 incluant l'information sur le biais et l'écart-type. A bord de l'avion français ATR-42, l'instrument

mesurant le CO utilisait la corrélation avec l'absorption de gaz dans l'IR avec une modification par rapport aux analyseurs commerciaux de gaz Thermo 48C et Thermo 49 (Thermo Environmental Instruments, USA) comme dans le programme MOZAIC (Nédélec et al., 2003). Le biais de ces mesures est de 5% ( $\pm 5$  ppbv) pour une période de 30 s d'intégration et une limite de détection de 10 ppbv. L'instrument est calibré avec le standard de CO référencé par le NIST (National Institute of Standards and Technology) à  $\pm 1\%$ . Une comparaison avec les données du Falcon-20 du DLR a révélé un biais négatif de 7 ppbv entre l'ATR-42 et le Falcon-20. Cela a été notifié dans des études antérieures (Ancellet et al., 2009) et relaté dans les différences de standard de calibration. A bord du Falcon-20 allemand, le CO était mesuré par une technique de fluorescence UV utilisant un instrument AEROLASER (Baehr et al., 2003). Le biais est de 5% pour un écart-type de 2 ppbv. L'avion WP-3D de la NOAA qui a volé au printemps 2008 durant ARCPAC utilisait aussi un instrument à fluorescence UV (Holloway et al., 2000). Les mesures du DC-8 impliqué dans ARCTAS ont été effectuées avec un TDLAS (tunable diode laser absorption) (Sachse et al., 1987) tandis que le P-3B utilisait un instrument COBALT qui employait un oa-ICOS (off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy) (Provencal et al., 2005). Durant YAK-AEROSIB, le CO a été mesuré de manière similaire à l'ATR-42 (Nédélec et al., 2003, Paris et al., 2008).

Tab. 4.2 - Descriptifs des mesures de CO à bord des six avions impliqués dans les campagnes ARCTAS (DC-8, P-3B), ARCPAC (WP-3D), POLARCAT (ATR-42, Falcon-20) et YAK-AEROSIB (Antonov-30).

Avion	Référence	Technique	Temps moyen d'intégration	Biais	Ecart-type	Limite de détection
DC-8	[Sachse et al., 1987]	TDLAS	1s	2%	1 ppbv	NC <sup>2</sup>
P-3B	[Provencal et al., 2005]	ICOS	1s	2%	2 ppbv	3 ppbv
WP-3D	[Holloway et al., 2000]	fluorescence VUV	1s	1%	2 ppbv	2 ppbv
ATR-42	[Nédélec et al., 2003]	Analyseur d'absorption de gaz IR	30 s	5%	5 ppbv	10 ppbv
Falcon-20	[Baehr et al., 2003]	fluorescence UV	4 s	5%	2 ppbv	2 ppbv
Antonov-30	[Nédélec et al., 2003, Paris et al., 2008]	Analyseur d'absorption de gaz IR	30 s	5%	5 ppbv	10 ppbv

## 4.3 Détails supplémentaires sur les distributions de CO en Arctique

### 4.3.1 Colonnes totales au printemps et en été

La figure 4.4 montre (avec la trace des vols durant le projet POLARCAT) les moyennes mensuelles de colonnes totales de CO IASI pour avril et juillet 2008. Ces cartes mettent en évidence

<sup>2</sup> NC = Non Connu

le cycle saisonnier du CO avec de fortes concentrations au printemps dû à sa longue durée de vie et à son accumulation en hiver, émises principalement par les sources anthropiques d'Asie, d'Amérique du Nord et d'Europe. Les régions de feux de forêts boréales en Sibérie sont aussi observées au printemps. Ces feux sont également notés en été, au Canada et encore en Sibérie. Les concentrations en été sont globalement plus faibles. Ceci est lié à la destruction du CO par le radical OH. Des traces de transport de fortes signatures de CO émises par les régions continentales sont aussi observées.

En avril 2008, la pollution était transportée à travers l'Océan Arctique, en provenance des feux agricoles de l'Est de l'Europe et des feux de forêts sibériennes, et des sources anthropiques d'Asie. La pollution européenne a été également transportée dans le Nord de la Scandinavie. Les panaches asiatiques et européens ont été observés par l'ATR-42 (Adam de Villiers et al., 2010), ainsi qu'au-dessus de l'Alaska et du Nord du Canada (Warneke et al., 2009). Les panaches émis par les feux sibériens ont été transportés en Alaska par l'activité cyclonique près du Lac de Baïkal et au-dessus du Pacifique Nord (Fuelberg et al., 2010). Un exemple de mesures collectées au printemps dans le Nord de la Scandinavie, durant la campagne POLARCAT-France est montré sur la figure 4.5. Dans cet exemple, le 31 mars 2008, les mesures IASI montraient de forts gradients au-dessus de la région (figure 4.5b). Ils correspondent à la position du front polaire qui bloquait la pollution européenne au Sud (figure 4.5a). Puisque les nuages sont associés au front et que seules les mesures IASI en ciel dégagé sont analysées, cela explique l'absence d'observations IASI au-dessus de cette zone. De plus, les faibles valeurs de colonnes totales au-dessus du Spitzberg montrent l'impact de la topographie et de la neige dans l'inversion de données. Il en est de même au-dessus de la banquise pour les latitudes supérieures à 82°N montrant ainsi l'effet de la faible sensibilité au-dessus de la banquise ou de la neige, ce qui sera détaillé notamment avec les cas de la figure 4.11, sur les colonnes totales.

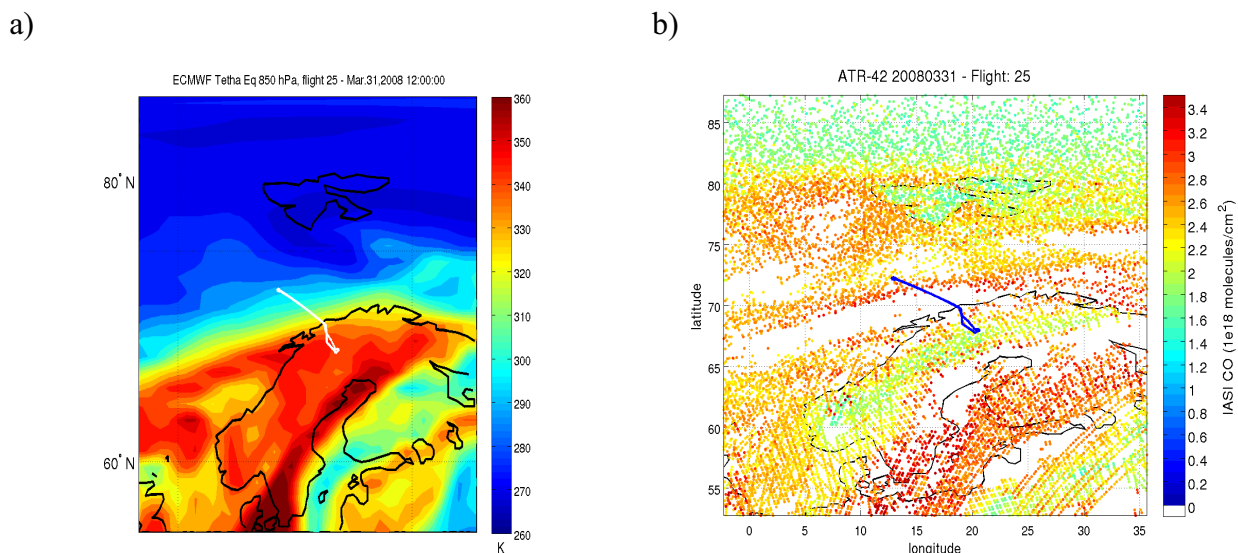


Fig. 4.5 –Température potentielle équivalente provenant des analyses du CEPMMT à 850 hPa au-dessus de la Scandinavie (a) et distribution de colonnes totales IASI de jour (b) pour le 31 mars 2008. Sur les deux cartes, la trace du vol de l'ATR-42 est imprimée (ligne blanche en (a) et ligne bleue en (b)).

En été, les conditions météorologiques étaient différentes et, en général, les systèmes météorologiques étaient moins intenses que, par exemple, pendant la période de la campagne ARCTAS-B au printemps (Fuelberg et al., 2010). Au début des campagnes de l'été 2008 ayant eu lieu à l'Ouest du Groenland, plusieurs masses d'air non polluées ont été échantillonnées par les

appareils aéroportés. Vers le milieu des campagnes, une série de systèmes de basse pression a transporté au Sud du Groenland de la pollution anthropique américaine et des panaches de feux de biomasse émis au Canada. Ces masses d'air polluées ont été suivies par d'autres provenant du Nord et issues de la pollution émise par les feux de forêts boréales sibériennes ou des sources anthropiques asiatiques. Les vols d'ARCTAS-B ont échantillonné des panaches de feux de forêts boréales canadiennes (Jacob et al., 2010) tandis que les vols de YAK-AEROSIB ont échantillonné les panaches de feux sibériens (Paris et al., 2009).

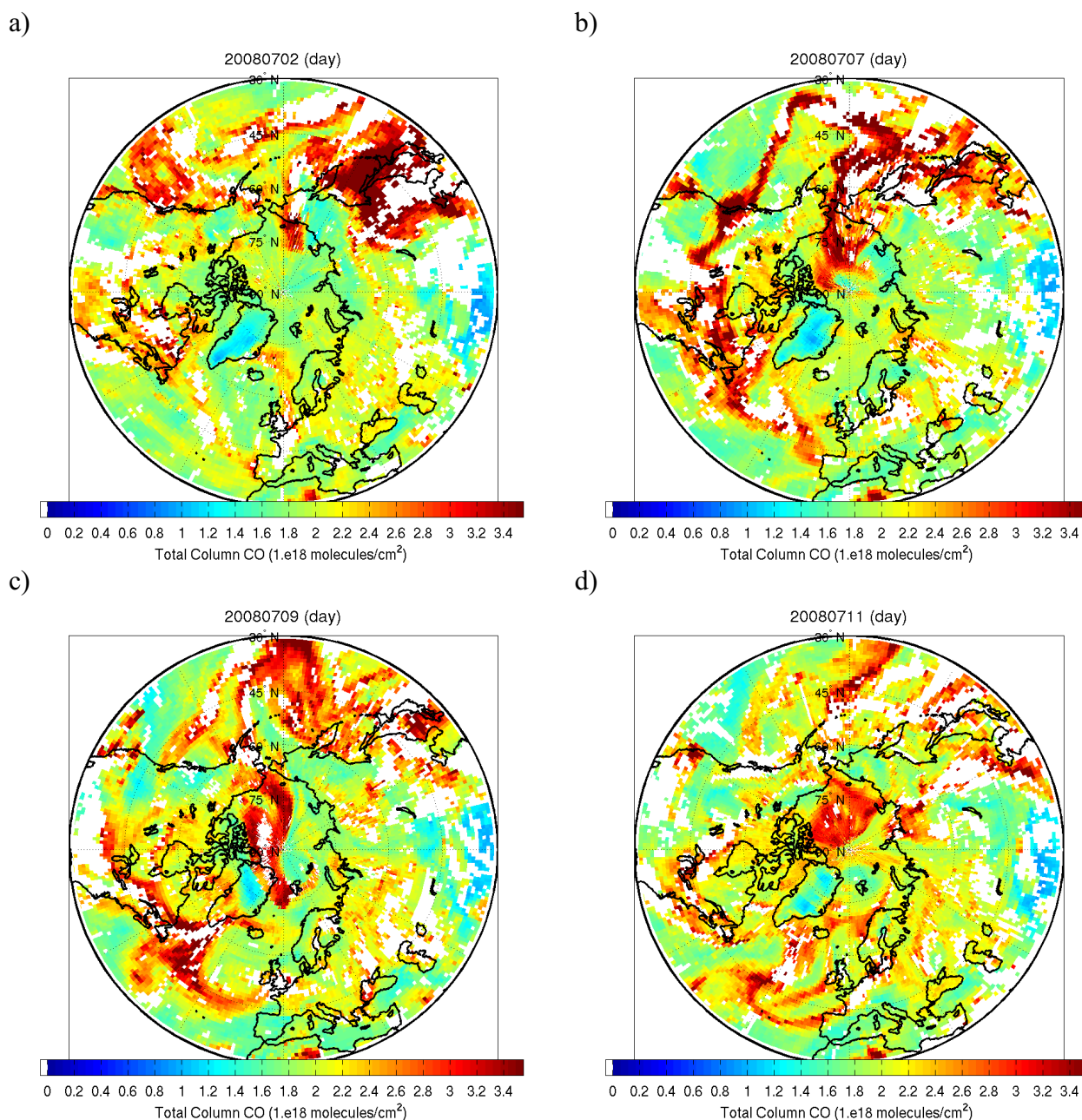


Fig. 4.6 – Distributions journalières de colonnes totales de CO IASI moyennées sur une grille de  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$  pour le 2 juillet (a), 7 juillet (b), 9 juillet (c) et 11 juillet (d) 2008.

La couverture quotidienne de l'instrument IASI permet la détection des événements de transport à longue distance de CO. Un exemple est illustré sur la figure 4.6 qui montre une vision sur quatre jours de la distribution de colonnes totales en juillet 2008. Le 2 juillet 2008 (figure 4.6a), les régions sources du CO en Asie et en Amérique du Nord sont bien mises en évidence. Les



panaches de CO asiatiques ont été transportés en dehors du continent et ont été divisés en deux branches le 7 juillet (figure 4.6b), une traversant le Pôle Nord et l'autre atteignant la côte Ouest de l'Amérique du Nord. Ajouté à cela, les panaches nord américains ont été transportés au-dessus de l'Atlantique Nord autour du Groenland à travers des systèmes frontaux. Le 9 juillet (figure 4.6c), le panache asiatique a été transporté directement en Arctique vers le Groenland et les panaches nord américains ont soit atteint l'Europe de l'Ouest ou soit ont été transportés plus au Nord, au Groenland. Le cas du transport du panache asiatique au-dessus du Groenland a été discuté en détail dans Sodemann et al. (2010). Cette étude compare le modèle de transport Lagrangien FLEXPART (Stohl et al., 2005), au modèle de chimie-transport TOMCAT (Toulouse Off-line Model of Chemistry And Transport) (Arnold et al., 2005; Chipperfield, 2006) et à une version géographiquement restreinte du modèle de chimie-transport WRF-Chem (Weather Research and Forecast with Chemistry) (Grell et al., 2005) aux observations de colonnes totales CO IASI, utilisées comme référence. Cette étude montre que les trois modèles simulent correctement le transport du panache asiatique observé par IASI. Le 11 juillet (figure 4.6d), les panaches âgés sont restés au-dessus du Groenland bien qu'ils aient été dilués par le mélange des autres masses d'air ambiantes. Il est à noter que, dû à la topographie du Groenland, les fortes signatures de CO (panaches) sont moins visibles dans les colonnes totales de CO IASI.

### 4.3.2 Distributions spatiales des panaches vus par IASI

Dans cette section, nous illustrons la capacité de l'instrument IASI à observer les panaches de CO grâce à sa couverture spatiale élevée. Nous montrons aussi des comparaisons « brutes » entre les données des avions et IASI le long des vols, c'est-à-dire sans tenir compte de la sensibilité verticale limitée de IASI et donc sans utiliser les fonctions de lissage IASI. Cette approche qualitative illustre la capacité de l'instrument IASI à détecter les différents panaches à différentes altitudes et aussi à observer l'influence du type de surface dans l'inversion des colonnes totales.

#### *Les critères de co-localisations*

Afin de comparer des observations satellitaires avec des mesures aéroportées, une première étape importante est de vérifier la coïncidence des mesures d'un point de vue géographique et temporel. Différents critères de co-localisation autour de la position et de l'heure des vols ont été testés (de  $\pm 0.2^\circ$ ,  $\pm 1$  h à  $\pm 0.5^\circ$ ,  $\pm 2$  h) et ici, les comparaisons ont été conduites en utilisant un critère restreint, c'est-à-dire une boîte de  $0.2^\circ \times 0.2^\circ$  et de  $\pm 1$  h. Les tests ont montré qu'en utilisant des critères élargis, que les signatures de CO capturés par IASI étaient moins visibles et les résultats des comparaisons n'étaient pas nécessairement améliorés.

#### *Sélection des vols du printemps 2008*

La figure 4.7 présente trois exemples de distributions de rapport de mélange de CO observées par les avions DC-8, ATR-42 et WP-3D lors de trois vols ayant lieu au printemps 2008 (9, 10 et 18 avril respectivement). Les rapports de mélange de CO IASI co-localisés en temps et en espace y sont superposés. 162, 29 et 44 observations IASI co-localisées aux mesures *in situ* du 9, 10 et 18 avril ont été utilisées respectivement.

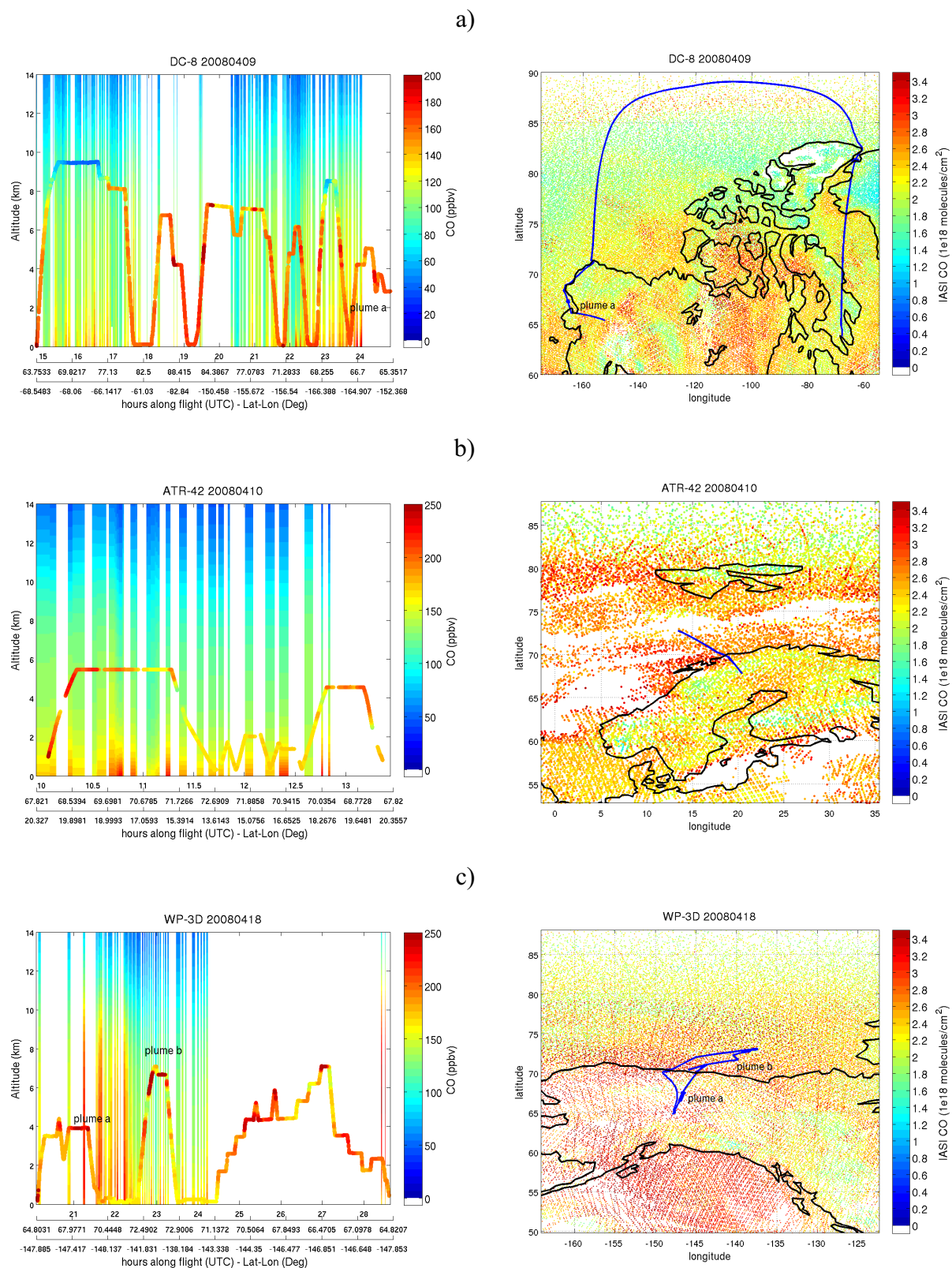


Fig. 4.7 – Gauche : Coupes verticales de rapport de mélange de CO *in situ* mesuré le long des vols du DC-8 le 9 avril (a), de l'ATR-42 le 10 avril (b) et du WP-3D le 18 avril 2008 (c), et de distributions verticales de CO IASI co-localisées avec les critères  $\pm 0.2^\circ$ ;  $\pm 1$  h]. Les mesures de CO *in situ*, représentées par la courbe, sont tracées en fonction du temps UTC le long des vols; les latitudes et les longitudes correspondantes sont également indiquées. Droite : Distributions journalières de colonnes totales CO IASI associées aux coupes verticales; la trace de chaque vol est indiqué en bleu.

Le 9 avril, le DC-8 a volé à travers le Pôle Nord à partir d'Iqaluit (côte Est du Canada) jusqu'à Fairbanks (Alaska) (figure 4.7a). A la fin du vol, IASI a détecté une augmentation de CO au-dessus des terres entre le sol et 2 km due à la pollution européenne ([http://www.espo.nasa.gov/arctas/docs/flight/2008-4-9\\_dc8\\_report.pdf](http://www.espo.nasa.gov/arctas/docs/flight/2008-4-9_dc8_report.pdf)) (cf. « plume a » pour « panache a » sur la figure 4.7a). Cependant les concentrations de CO IASI étaient plus faibles que les mesures *in situ*, de 40 ppbv environ. Comme il sera discuté dans la section 4.4.3 et illustré dans la figure 4.11a, la majeure partie de ce vol a eu lieu au-dessus de la banquise ou au-dessus de la neige, et la plupart des données CO IASI ayant un DOFS autour de 1.00 présentait un manque de sensibilité verticale aux basses altitudes.

Le 10 avril, IASI a observé un autre panache (CO ~ 160 ppbv mesuré *in situ*) au-dessus de l'Océan Arctique près de la surface entre 11:40 et 12:30 UTC (figure 4.7b). Notons que l'instrument IASI n'a pas détecté la signature de CO dans la première heure de ce vol. La neige recouvrant la zone peut expliquer le manque de sensibilité verticale (DOFS de 1.10 environ – cf. figure 4.11c). Les colonnes totales de CO IASI pour ce jour montraient clairement que les panaches transportés depuis l'Asie, comme détaillés dans Adam de Villiers et al. (2010), ont été mélangés avec d'autres panaches de pollution asiatique et de poussière émis par les feux sibériens. La comparaison avec le 31 mars (figure 4.5) montre l'évolution du type de pollution, avec une influence de pollution européenne les premiers jours de la campagne POLARCAT-France et de pollution venant d'Asie à la fin de la campagne.

Le 18 avril, le WP-3D a échantillonné deux panaches de CO ayant pour sources les feux agricoles du Kazakhstan (âgés de 7-9 jours environ) et les feux de forêts venant de la zone du Lac Baïkal, en Sibérie (âgés de 4-5 jours). Ces panaches, identifiés dans la figure 4.7c par « plume a » et « plume b », sont décrits en détail dans Warneke et al. (2009). IASI a observé des concentrations de CO de 215 ppbv autour de 4 km correspondant aux panaches de feux agricoles (« plume a ») contre 223 ppbv observés par l'avion WP-3B (maximum autour de 250 ppbv). IASI n'a pas observé le panache de feux sibériens pendant la montée et la descente de l'avion vers 23:00 UTC (« plume b ») à cause du manque de sensibilité (DOFS ~ 1.00) au-dessus de la mer gelée à cette période de l'année (cf. ultérieurement figure 4.13b). Cependant, de fortes quantités de CO ont été observées dans l'ensemble de la région du vol, comme montré sur la carte de distributions de colonnes totales CO IASI (figure 4.7c).

Notons que la figure 4.7 met en évidence des différences neige-banquise/mer qui seront discutées ultérieurement dans la section 4.4.3.

#### **Sélection des vols de l'été 2008**

La figure 4.8 (gauche) présente trois exemples de distributions de rapport de mélange de CO observées par les avions P-3B, Falcon-20 et Antonov-30 lors de trois vols ayant lieu en été 2008 (2, 7 et 11 juillet respectivement). Les rapports de mélange de CO IASI co-localisés en temps et en espace y sont superposés, mettant en évidence la capacité de l'instrument IASI à détecter des panaches de différentes origines et au-dessus des régions d'émission. Les distributions journalières de colonnes totales CO IASI, illustrées sur la figure 4.8 (droite), montrent les données à plus haute résolution pour chaque vol que celles de la figure 4.6.



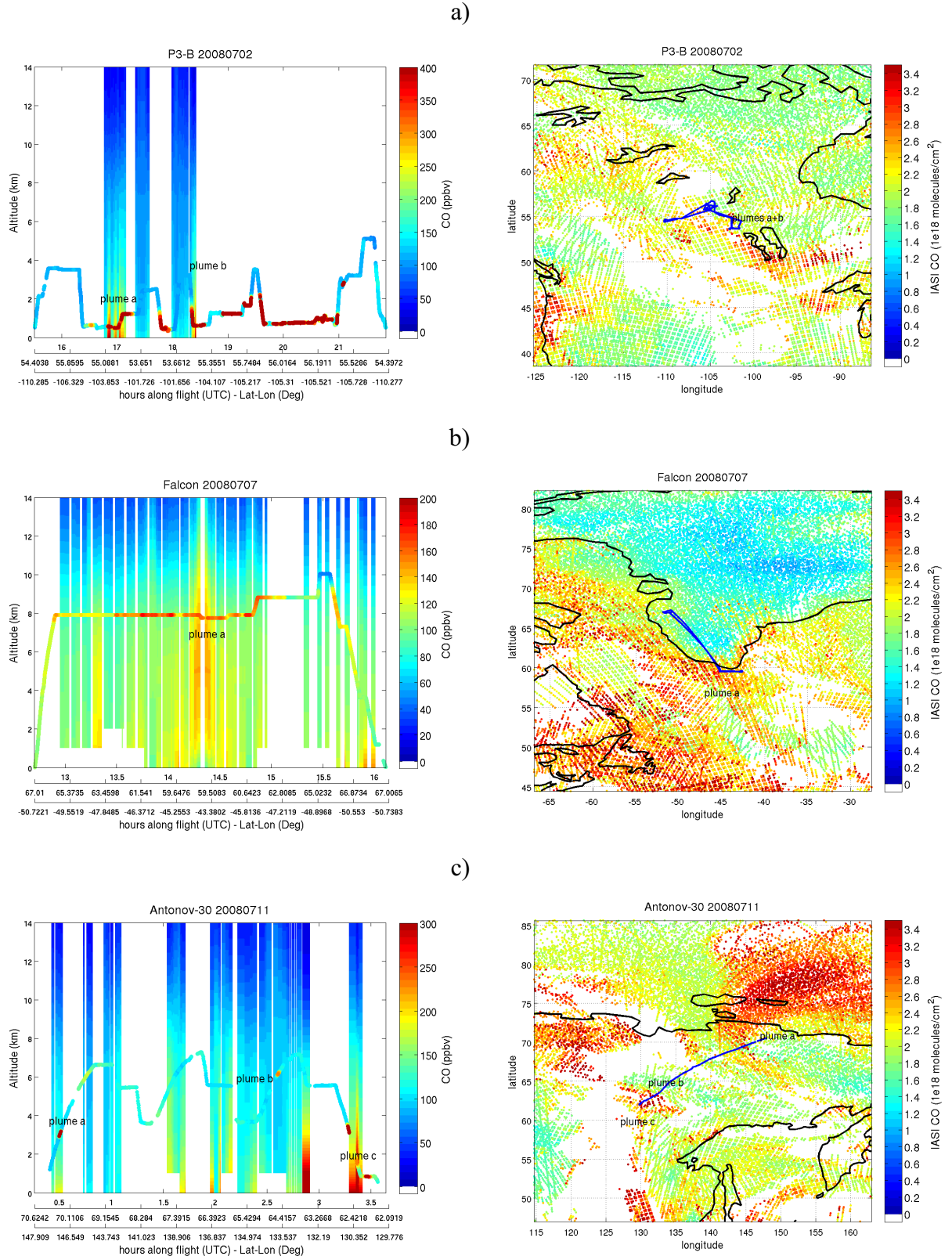


Fig. 4.8 – Gauche : Coupes verticales de rapport de mélange de CO *in situ* mesuré le long des vols du P-3B le 2 juillet (a), du Falcon-20 le 7 juillet (b) et de l'Antonov-30 le 11 juillet 2008 (c), et de distributions verticales de CO IASI co-localisées avec les critères  $\pm 0.2^\circ$ ;  $\pm 1$  h. Les mesures CO *in situ*, représentées par la courbe, sont tracées en fonction du temps UTC le long des vols; les latitudes et les longitudes correspondantes. Droite : Distributions journalières de colonnes totales CO IASI associées aux coupes verticales; la trace de chaque vol est indiqué en bleu.

Le 2 juillet, le P-3B a volé directement dans les panaches de feux, également détectés par IASI au Sud-Est du vol (figure 4.8a). Entre 17:00 UTC et 18:30 UTC, les mesures *in situ* du vol P-3B et les observations IASI (23 mesures IASI sont co-localisées aux mesures *in situ*) étaient en relativement bon accord, notamment au niveau des feux de forêts boréales canadiennes, labélisés respectivement « plume a » et « plume b » (figure 4.8a). Les deux panaches étaient « observés » autour de 0.5-1.2 km et 0.6-1.8 km par le P-3B et entre la surface et 4 km par IASI. Pour les deux panaches, le maximum de CO mesuré par l'avion était autour de 1 ppmv. IASI a observé de plus faibles valeurs comparées aux données *in situ* non corrigées, autour de 700 ppbv en « a » et 450 ppbv en « b ». Les valeurs de DOFS correspondants aux mesures IASI étaient de 1.50 environ et la sensibilité verticale était plus importante entre 2 et 7 km. Le niveau de fond fut aussi raisonnablement bien observé par IASI après 18:00 UTC.

Le 7 juillet, le Falcon-20 a volé dans le Sud du Groenland, dans un mélange de panaches de feux de forêts et anthropiques nord américains (cf. cartes figures 4.8b et 4.6b). Un fort gradient est apparent entre les panaches au-dessus de l'océan et la calotte glaciaire du Groenland, montrant encore le problème de topographie pour les valeurs de colonne totale. 58 co-localisations IASI ont été trouvées avec un DOFS moyen de 1.40 pour ce vol. Globalement durant ce vol, les concentrations de CO sont de l'ordre de 160 ppbv pour les mesures *in situ* et de 120 ppbv pour IASI. Le Falcon-20 du DLR a mesuré un panache plus étendu (en latitude) que l'instrument IASI, montrant ainsi les difficultés pour IASI à détecter les augmentations de CO au-dessus des glaciers.

Le 11 juillet, l'Antonov-30 a échantillonné un panache de feux sibériens durant son atterrissage (plume « c ») (cf. discussions dans la section 4.4.3). Ce cas est aussi détaillé dans Paris et al. (2009). Le panache a été rencontré à basses altitudes, dans la couche limite, près de la source des feux. IASI a détecté une signature d'environ 350 ppbv quand plus de 600 ppbv ont été mesurés par l'avion. Dans ce cas, le DOFS IASI était autour de 1.7 (cf. figure 4.12b). Deux autres panaches ont aussi été mesurés par l'avion durant ce vol (panaches « a » et « b ») mais non détectés par IASI. Ces panaches étaient trop fins pour la sensibilité verticale limitée de l'instrument satellitaire pour être détectés. Les concentrations du niveau de fond étaient aussi bien capturées par IASI pendant le reste du vol. Cela signifie que dans ce cas, l'*a priori* utilisé dans l'inversion est en bon accord avec les observations *in situ*. IASI a aussi observé un transport de panache de CO plus au Nord et des émissions dans l'Ouest de la Sibérie (en dehors de la zone du vol). En général IASI a une meilleure sensibilité en été en Arctique qu'au printemps grâce à un meilleur contraste thermique, améliorant la détection des panaches de CO durant ces mois plus chauds.

## 4.4 Comparaison quantitative entre les profils IASI et *in situ*

Comme pour la section précédente les données IASI validées ont été choisies selon les critères  $[\pm 0.2^\circ; \pm 1 \text{ h}]$ . Selon ces derniers, le nombre d'observations IASI co-localisés aux mesures *in situ* variait, selon le vol, de 40 à 162 au printemps et de 27 à 128 en été. Ce nombre dépend aussi de la zone couverte par les avions, la durée des vols et la couverture nuageuse de la zone d'échantillonnage. Le plus grand nombre de coïncidences a été obtenu avec les vols américains durant les campagnes de printemps, en raison de leur exploration polaire et de l'excellente couverture de l'orbite polaire de MetOp aux hautes latitudes.

### 4.4.1. Méthodologie

Les coupes verticales des concentrations de CO mesurées par les avions et IASI, et les distributions journalières des colonnes totales CO de IASI nous ont permis d'avoir une bonne

représentation spatiale des panaches de CO observés par IASI et d’avoir une comparaison qualitative avec les mesures *in situ*. En revanche, une comparaison quantitative requiert une considération spécifique des caractéristiques instrumentales et d’inversion. Pour une comparaison correcte des données satellitaires avec des mesures *in situ*, la transformation du profil *in situ* avec la fonction de lissage et le profil *a priori* est nécessaire afin de prendre en compte la sensibilité de l’inversion du profil vrai (*in situ* dans notre cas) (Rodgers et Connor, 2003). Le profil lissé est ainsi obtenu par :

$$x_{\text{lissé}} = \mathbf{A} x_{\text{in situ}} + (\mathbf{I} - \mathbf{A}) x_a \quad (4.2)$$

où  $\mathbf{A}$  représente la matrice de fonction de lissage caractérisant les profils IASI ayant une faible résolution verticale,  $x_{\text{in situ}}$  le profil *in situ* (interpolé sur les niveaux verticaux des profils à basse résolution) et  $x_a$  le profil *a priori*. Les profils des avions utilisés dans cet exercice de validation ont été enregistrés soit durant des vols spécialement dédiés à la validation (e.g ATR-42 le 3 avril 2008), soit durant l’atterrissage ou le décollage, ou encore durant de longs profils verticaux pendant le vol. Afin de comparer les profils *in situ* et les profils IASI, j’ai appliqué aux profils *in situ* (les mieux résolus) les fonctions de lissage associées à chaque mesure IASI. Comme la plupart des profils *in situ* sont limités en altitude (en comparaison avec un profil complet pris par un satellite), et surtout dans le but d’utiliser l’ensemble de la matrice de fonction de lissage, les profils *in situ* ont été complétés dans la haute troposphère et au-dessus par des profils de CO restitués à partir des mesures ACE-FTS (cf. section suivante).

#### 4.4.2 Mesures de CO ACE-FTS utilisées pour la validation des données IASI

Comme décrit dans le Chapitre 1, ACE-FTS (Fourier Transform Spectrometer) est le principal instrument de la mission ACE. Il mesure des profils de plusieurs gaz traces par occultation solaire dans l’IR (Bernath et al. 2005; Coheur et al., 2007). Les mesures quotidiennes de CO par ACE-FTS sont obtenues pendant 15 levers et 15 couchers du soleil pour chaque période de 24h (Boone et al., 2005; Clerbaux et al., 2005, 2008). Ce traitement utilise une méthode globale d’ajustement dans un régime général non-linéaire de minimisation des moindres carrés et un ensemble de micro-fenêtres variant avec l’altitude dans la bande fondamentale 1-0 de rotation-vibration (environ 4.7  $\mu\text{m}$ ) et dans la bande harmonique 2-0 (2.3  $\mu\text{m}$ ). La bande intense 1-0 fournit une information dans la haute atmosphère alors que la bande 2-0 fournit une information à plus basses altitudes quand le signal de la bande fondamentale est saturé. Afin de compléter les profils *in situ* utilisés pour la validation des produits CO IASI, j’ai construit une climatologie à partir des inversions opérationnelles de CO ACE-FTS (version 2.2).

J’ai utilisé et compilé tous les profils ACE-FTS de 2004 à 2009 pour faire des moyennes saisonnières sur des bandes de latitudes de 15° allant jusqu’à 60 km d’altitude (même maximum d’altitude que les profils IASI). Les données ACE-FTS représentatives pour chaque saison d’étude, c’est-à-dire de février à mai pour « le printemps » et de juin à septembre pour « l’été » ont été utilisées (figure 4.9). La variation du CO est plus prononcée à toutes les latitudes dans la mésosphère au-dessus de 60 km (ce qui est négligeable dans la fonction de lissage IASI) et plus particulièrement au printemps.

Seuls les profils *in situ* présentant une jonction parfaite en altitude avec l’altitude minimale de ACE-FTS ont été utilisés dans la procédure de validation. Les altitudes maximales atteintes par les différents avions sont respectivement d’environ 7 km pour l’ATR-42 et le WP-3D, 8 km pour l’Antonov-30 et le P-3B, 11 km pour le Falcon-20 et 12 km pour le DC-8. De plus, les mesures de ACE-FTS ont montré un bon accord avec l’échantillon des mesures *in situ* compris dans cet

intervalle de 7-12 km d'altitude.

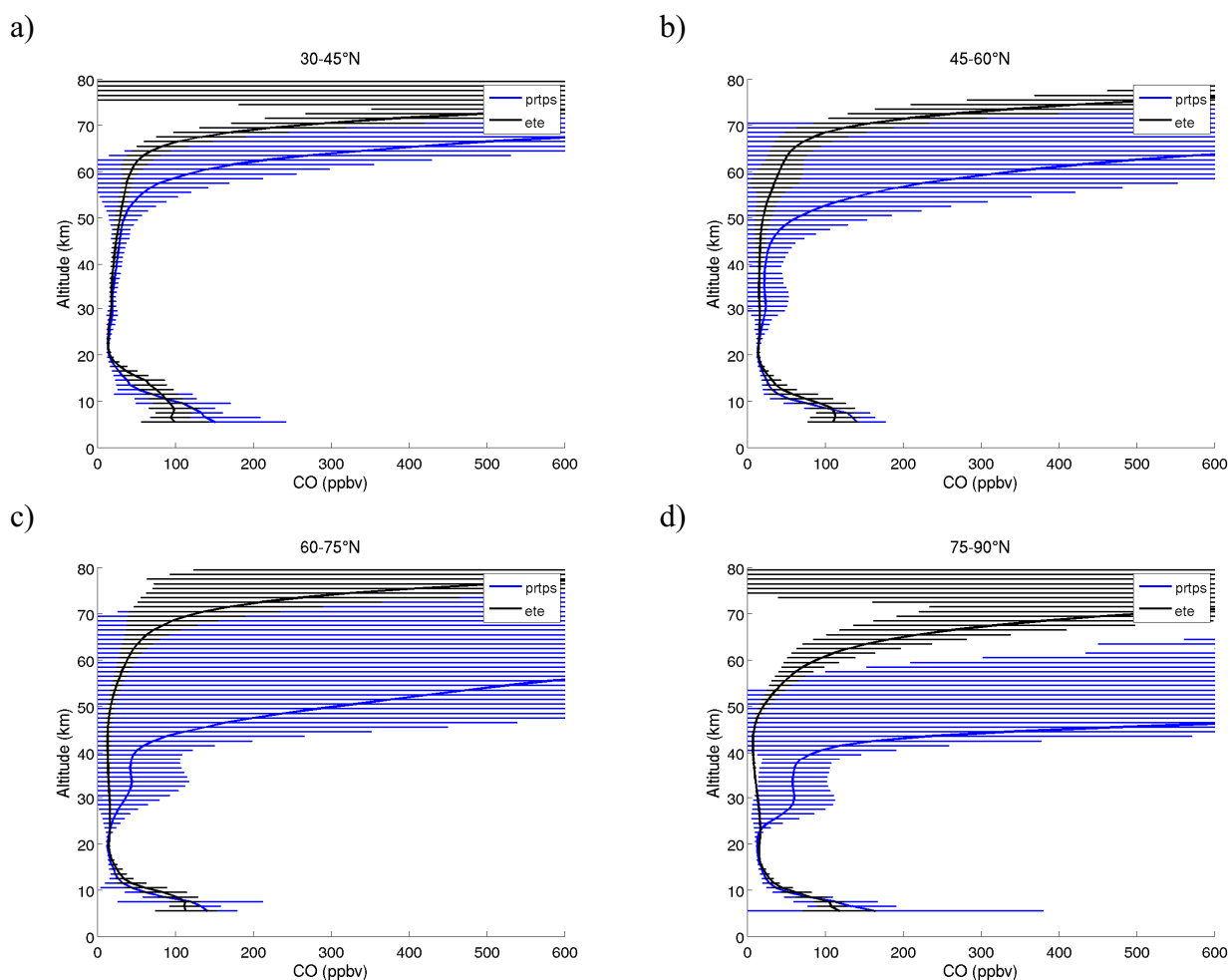


Fig. 4.9 – Profils de CO ACE-FTS moyennés par bande de latitudes : 30°N-45°N (a), 45°N-60°N (b), 60°N-75°N (c) et 75°N-90°N (d), et par saison : printemps (bleu) et été (noir) entre 2004 et 2009. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types.

#### 4.4.3. Résultats: comparaison des profils représentatifs sélectionnés

La figure 4.10 montre un exemple de profil *in situ* convolué avec la fonction de lissage IASI et un profil reconstruit obtenu en combinant les mesures *in situ* et ACE-FTS et aussi convolué. Cette observation a été faite pendant un vol de l'ATR-42 le 3 avril 2008 durant un profil de validation IASI au-dessus de la mer à 71°N et 22°E. Pour ce cas, le DOFS était d'environ 1.15 avec un maximum de sensibilité entre 1 et 8 km; la mesure IASI représentait donc principalement une colonne troposphérique. La figure montre que le profil IASI est en bien meilleur accord avec le profil *in situ* « raccordé et convolué » qu'avec le profil *in situ* « sans raccord et convolué ». Ce meilleur accord s'explique en partie par le fait que dans le deuxième cas, la matrice de fonction de lissage IASI est utilisée de façon optimale c'est-à-dire entièrement (et donc non coupée comme pour le premier cas). Ainsi, dans la suite de l'étude, je me référerai aux profils *in situ* complétés par la climatologie ACE-FTS et convolués avec les fonctions de lissage par l'appellation « profils *in situ* lissés ».

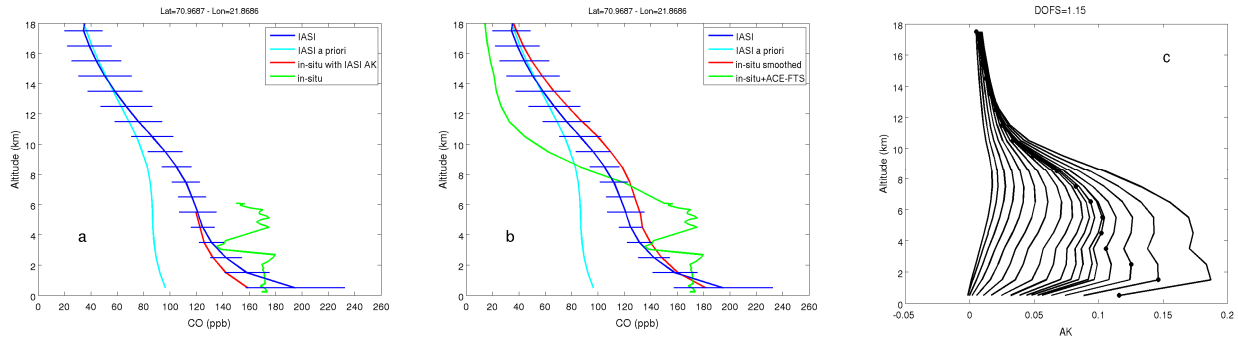


Fig. 4.10 – (a) Exemple d'un profil de CO *in situ* mesuré pendant un vol de validation des données IASI de l'ATR-42 le 3 avril 2008 à 71°N et 22°E avant et après convolution avec les fonctions de lissage IASI (vert et rouge respectivement). Le profil restitué IASI co-localisé en temps et en espace à la mesure *in situ* est représenté en bleu et profil *a priori* en cyan; (b) Même chose que (a) avec cette fois-ci le profil *in situ* raccordé à la climatologie ACE-FTS. (c) Fonctions de lissage IASI associées à l'observation IASI. Les points noirs sur la fonction de lissage montrent l'altitude correspondante.

J'ai comparé les profils *in situ* lissés avec les mesures IASI aussi bien en termes de profils de rapport de mélange qu'en termes de colonne totale (somme des colonnes partielles). J'ai effectué une comparaison systématique pour tous les vols. Les figures 4.11 et 4.12 montrent respectivement des comparaisons pour le printemps et l'été 2008, pour des vols spécifiques mettant en évidence les différentes conditions d'échantillonnage incluant le type de surface. La figure 4.13 montre la position de ces profils sur une carte représentant la localisation de la banquise.

### Les cas du printemps 2008

La figure 4.11a montre un profil mesuré par le DC-8 et par IASI le 9 avril au-dessus de la mer Chukchi (gelée à cette période de l'année comme le montre la figure 4.13a), près la côte de l'Alaska (cf. figure 4.13a pour la localisation). IASI ne distinguait pas la variabilité du CO et la forte signature observée par l'avion autour de 5-6 km ( $\sim 185$  ppbv). Bien que le panache fût localisé dans un intervalle d'altitudes où IASI a une bonne sensibilité, le signal est mélangé avec les autres couches (DOFS proche de 1.00), ainsi le panache se retrouve « lissé ». Néanmoins en tenant compte de la sensibilité verticale limitée de IASI, l'accord entre le profil *in situ* lissé et IASI est bon, avec une différence maximale entre les deux profils de 2.3 ppbv trouvée à 0.5 km d'altitude (partie du profil *in situ*) et de 6.4 ppbv trouvée à 12.5 km d'altitude (partie du profil où la climatologie ACE-FTS est utilisée).

Pour le cas (b), l'avion a mesuré un panache de feux de biomasse âgé au-dessus de la banquise (Warneke et al., 2009) (cf. figure 4.13a pour la localisation). Ce vol est illustré dans la figure 4.7. Dans cet exemple, l'inversion lisse complètement les fortes concentrations de CO observées par l'avion entre 2-4 km et 6-7 km. Ce lissage est clairement dû au manque de sensibilité de l'instrument IASI avec un DOFS  $\sim 1.00$ . Cependant l'accord entre les profils IASI et *in situ* lissés est bon (différence inférieure à 12 ppbv).

Le troisième exemple (cas (c)) a été mesuré au-dessus de la mer près de la côte norvégienne par l'ATR-42 le 10 avril. Au-dessus de cette zone, la mer n'était pas gelée (cf. figure 4.13a). Ce cas montre une meilleure sensibilité de IASI près de la surface (et DOFS plus important) comparé aux deux exemples précédents au-dessus de la banquise. A l'exception du premier niveau, les profils IASI et *in situ* lissé sont quasiment similaires (différence inférieure à 20 ppbv).

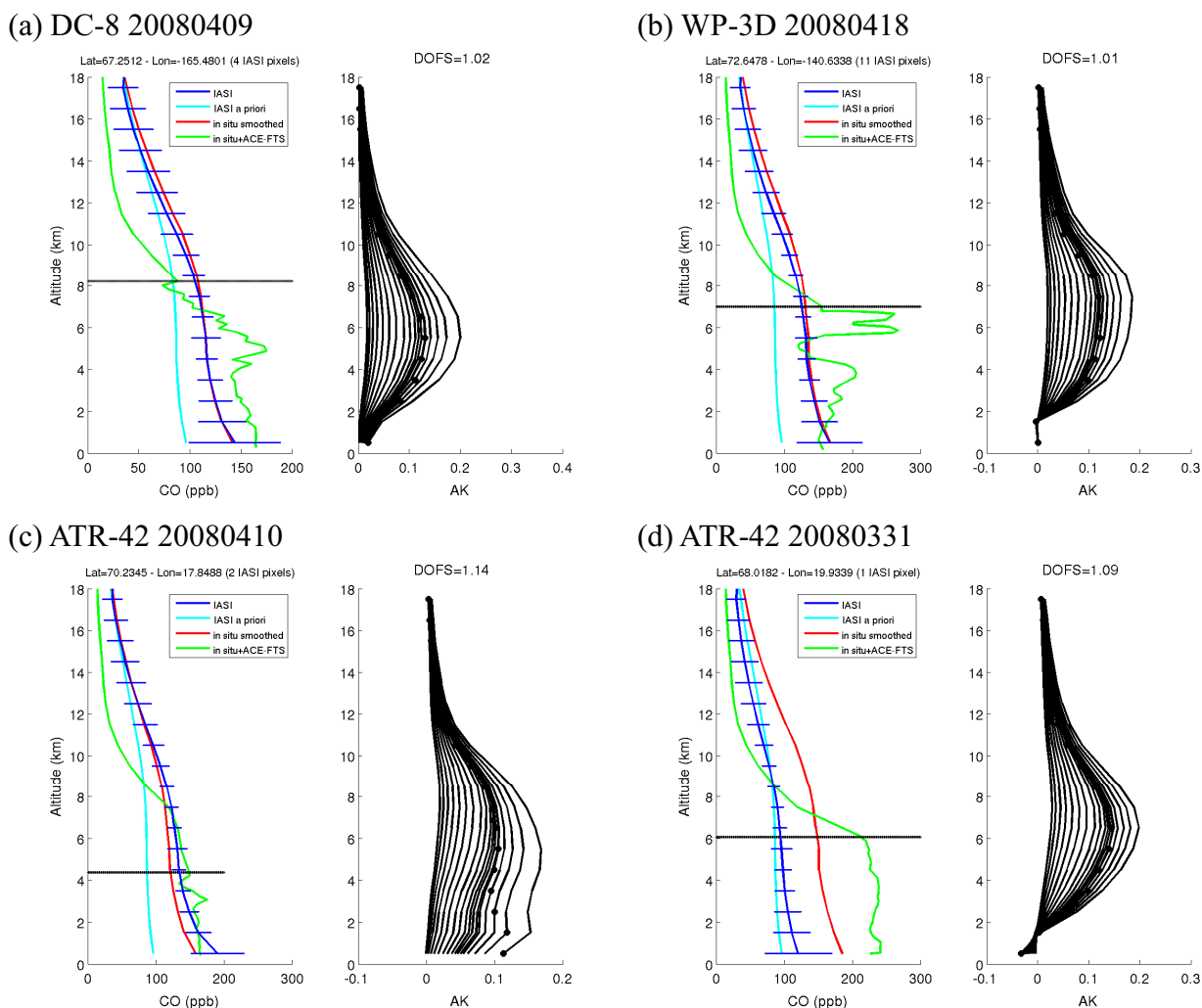


Fig. 4.11 – Exemples de profils verticaux de CO (en ppbv) IASI (bleu), *in situ* (vert) et « *in situ* lissés » (rouge) mesurés au printemps 2008. La courbe en cyan représente le profil *a priori*. Pour chaque exemple, les fonctions de lissage IASI sont tracées (noir) avec les points noirs montrant l'altitude correspondante. Les barres d'erreurs IASI correspondent aux erreurs d'inversion. La ligne noire horizontale montre l'altitude maximale de l'avion. Les profils *in situ* ont été mesurés par le DC-8 le 9 avril (a), par le WP-3D le 18 avril (b), l'ATR-42 le 10 avril (c) et le 31 mars (d).

Le dernier exemple (figure 4.11d) a été mesuré pendant le décollage de l'ATR-42 en Suède le 31 mars (cf. figure 4.13a). La figure montre que IASI avait des problèmes pour détecter les fortes signatures de CO mesurées par l'avion entre la surface et 6 km probablement à cause de la neige recouvrant la zone de terre (voir données du site <http://www.ncdc.noaa.gov/snow-and-ice/>), et du faible contraste thermique (cf. figure 4.11d – droite – illustrant les fonctions de lissage IASI) ( $|\Delta T| \sim 8.5$  K). Une autre explication possible est peut être la co-localisation. En effet une seule mesure IASI co-localisée a été trouvée et elle était placée 50 minutes avant le décollage. Il est donc possible que l'instrument IASI ait manqué le panache. La différence entre les valeurs *in situ* lissées et IASI fut d'environ 50-60 ppbv dans l'intervalle d'altitude du panache.

En général, au printemps, les inversions au-dessus de la mer ont une meilleure distribution verticale qu'au dessus de la banquise ou de la neige. Le manque de sensibilité et le problème de la co-localisation ont été trouvés comme étant les principales raisons expliquant la mauvaise détection des panaches par IASI.



### Les cas de l'été 2008

Un profil mesuré au-dessus de la Baie d'Hudson le 5 juillet montre que le DC-8 a mesuré de fortes concentrations de CO entre 5-8 km (figure 4.12a). IASI n'a pas été capable de localiser précisément cette signature mais a réussi à capturer une augmentation entre 4 et 14 km. Le profil *in situ* lissé illustre clairement le manque de résolution verticale de l'instrument IASI entraînant une forte augmentation dans la moyenne troposphère. IASI surestime la concentration de CO comparée au profil *in situ* lissé avec un maximum de rapport de mélange à 10 km contre 6 km avec le profil *in situ*. Notons que pour cet exemple la climatologie ACE-FTS utilisée est caractérisée par de faibles concentrations de CO. Des tests utilisant de plus fortes valeurs pour la climatologie dans l'UTLS (Upper Troposphere Lower Stratosphere) ont montré que le profil *in situ* lissé se rapprochait du profil IASI suggérant ainsi qu'il pourrait y avoir de plus grandes concentrations de CO dans cette région de l'atmosphère. Notons aussi la présence de banquise dans cette zone (figure 4.13b) malgré la saison pouvant expliquer le problème d'inversion avec la sensibilité verticale limitée. De plus, bien que la fonction de lissage associée aux deux premiers niveaux d'altitude présente des valeurs (positives) assez importantes à la surface, des valeurs négatives apparaissent à la surface rendant difficile l'inversion à ces altitudes. Cela explique que les valeurs du profil *in situ* lissé sont plus faibles que celles de l'*a priori* à des altitudes inférieures à 3 km.

La figure 4.12b montre un profil observé au-dessus d'une région de feux sibériens pendant l'atterrissage de l'Antonov-30 en juillet 2008 (figure 4.13b). IASI a mesuré de fortes concentrations de CO mais ces valeurs restent inférieures à celles mesurées en *in situ*. Comme pour le cas du panache sibérien transporté au-dessus de l'Alaska au printemps (figure 4.11b), l'inversion lisse les fortes concentrations de CO à 1 km et 3 km due la sensibilité limitée de IASI pour les niveaux sous 3 km. Cette sensibilité limitée est probablement due au faible contraste thermique entre la surface et les premières couches de l'atmosphère correspondant à l'altitude du feu de biomasse ( $|\Delta T| \sim 1.0$  K). Ce faible contraste thermique explique les différences allant de 17 à 113 ppbv sous 4.5 km entre les profils IASI et *in situ* lissé. Au-dessus de 7 km (dans la partie de la climatologie ACE-FTS), la différence est d'environ 10 ppbv.

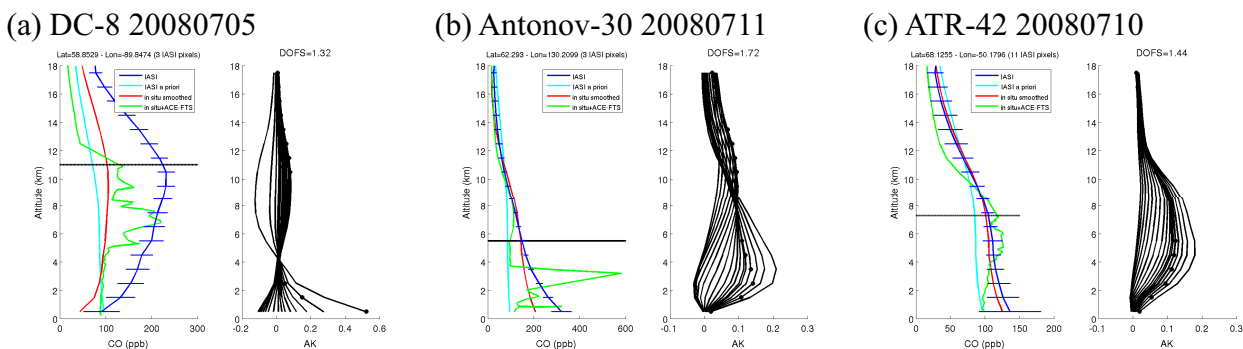


Fig. 4.12 – Exemples de profils verticaux de CO (en ppbv) IASI (bleu), *in situ* (vert) et « *in situ* lissés » (rouge) mesurés en été 2008. La courbe en cyan représente le profil *a priori*. Pour chaque exemple, les fonctions de lissage IASI sont tracées (noir) avec les points noirs montrant l'altitude correspondante. Les barres d'erreurs IASI correspondent aux erreurs d'inversion. La ligne noire horizontale montre l'altitude maximale de l'avion. Les profils *in situ* ont été mesurés par le DC-8 le 5 juillet (a), l'Antonov-30 le 11 juillet (b), et l'ATR-42 le 10 juillet 2008 (c).

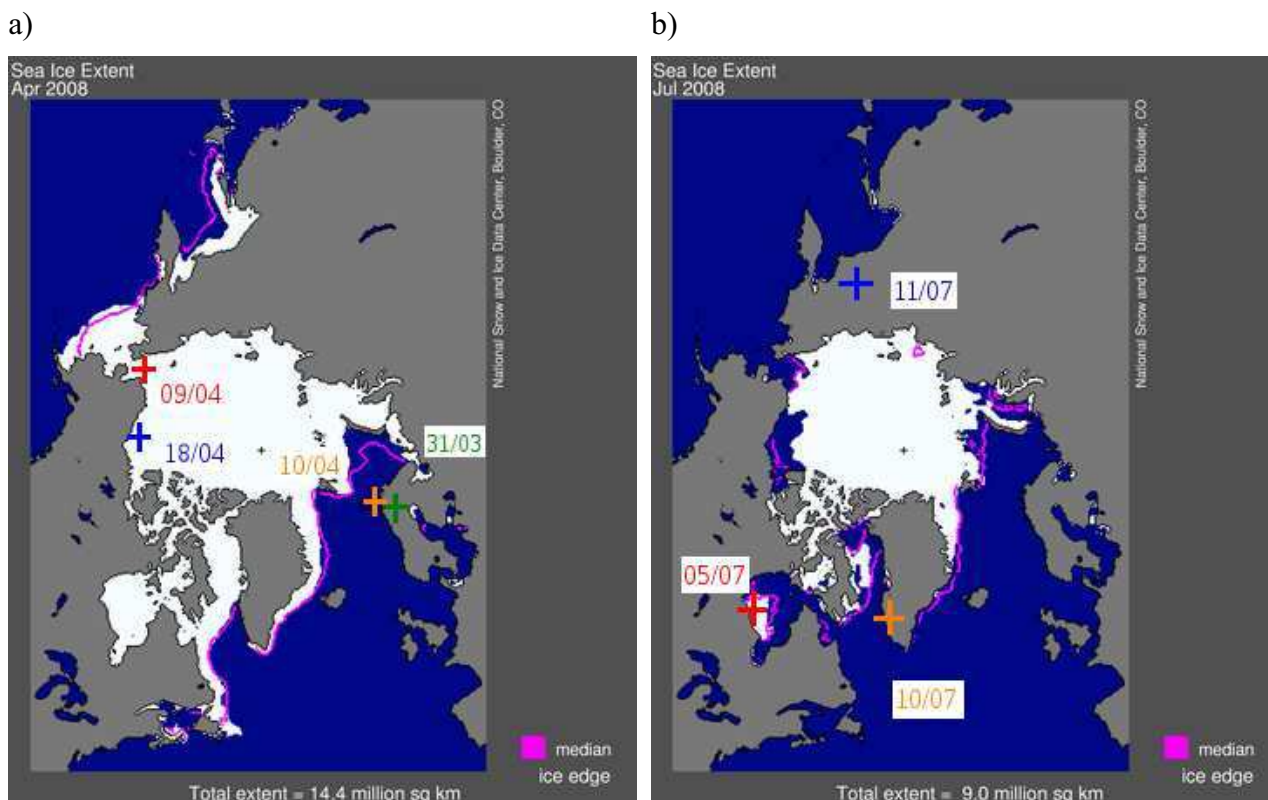


Fig. 4.13 – Cartes de moyenne mensuelle de couverture de glace (zone blanche) pour avril 2008 (a) et juillet 2008 (b). La ligne magenta montre l'extension moyenne de la banquise en Arctique entre 1979 et 2000 pour chacun des mois (source NOAA : <http://www.ncdc.noaa.gov/snow-and-ice/>). Les croix colorées représentent les positions des profils de CO illustrés dans les figures 4.10 et 4.11.

Le dernier cas (figure 4.12c) a été mesuré par l'ATR-42 durant son décollage au Groenland le 10 juillet. Les deux instruments (IASI et de l'avion) ont observé des niveaux de fond de CO avec 8 observations IASI trouvées à quasiment la même heure que le décollage de l'avion. La différence entre les profils IASI et *in situ* lissé varie entre 1 et 11 ppbv, respectivement entre 8.5 km et 0.5 km. Dans ce cas, en considérant la taille de l'empreinte au sol de IASI, il apparaît que les données IASI ont été collectées sur une surface non enneigée même si le glacier au Groenland était situé à environ 100 km à l'intérieur des terres.

## Résumé

En résumé, le manque de sensibilité verticale de l'instrument IASI apparaît être un facteur limitant pour la détection de panache. Néanmoins les différences entre profils *in situ* lissés et IASI sont raisonnables. Le type de surface a également un impact majeur dans la qualité de l'inversion. Les exemples de profils IASI restitués au-dessus de la neige au printemps fournissent des résultats similaires à ceux restitués au-dessus de la glace. En général, IASI a une meilleure sensibilité verticale au-dessus de la terre, en particulier en été, qu'au dessus de la mer grâce à un meilleur contraste thermique (Clerbaux et al., 2009). La sensibilité verticale est plus importante au-dessus de la terre qu'au-dessus de la neige ou de la banquise. Dans les exemples présentés dans cette section, le DOFS varie avec les saisons. Il est d'environ 1.00 au printemps avec un maximum de sensibilité entre 2 et 10 km et atteint 1.70 en été pour le vol de l'Antonov-30 avec deux maxima de sensibilité situés entre 1 et 8 km, et entre 10 et 13 km. Bien que la sensibilité verticale limitée lisse la plupart des panaches de pollution, l'application des fonctions de lissage IASI aux mesures *in situ* améliore l'accord entre les deux profils.



## 4.4.4 Résultats: comparaison statistique sur l'ensemble des données

### Comparaison par avion

Tous les profils IASI et *in situ* lissés ont été moyennés par saison et par avion. Nous avons choisi de comparer les inversions IASI par avion, car comme expliqué dans la section 4.3, les avions n'ont pas volé dans les mêmes régions et aux mêmes périodes de l'année. Donc les avions ont mesuré des masses d'air de différents types avec des vols au-dessus de régions des feux de forêts boréales, ou des vols dans des masses d'air venant des régions de sources anthropiques ou des vols dans des niveaux de fond. Les figures 4.14 et 4.15 illustrent la comparaison entre les profils IASI et les profils *in situ* lissés moyennés en séparant les campagnes du printemps et de l'été. Le nombre d'observations varie selon les avions, allant de 5 à 32 au printemps, et de 8 à 22 en été.

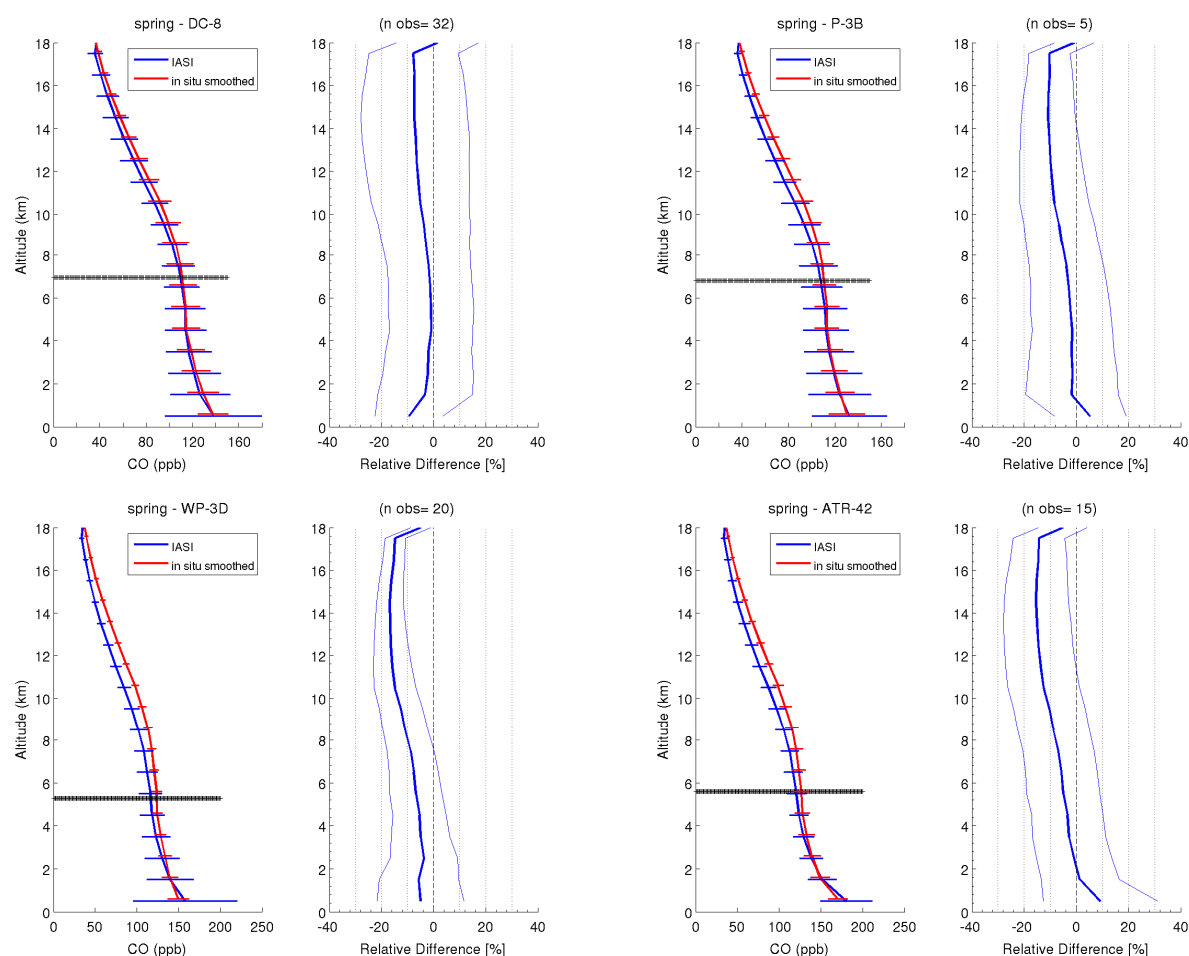


Fig. 4.14 – Profils moyens de CO IASI (courbe bleue) et *in situ* lissés (courbe rouge) en ppbv pour chaque avion des campagnes de printemps (panneaux de gauche) et différence relative en pourcentage calculé de la même façon que dans le tableau 4.3 (trait bleu épais) et l'écart-type (très bleu fin) (panneaux de droite). Les profils *in situ* lissés correspondent aux mesures *in situ* des avions complétées avec la climatologie ACE-FTS et convoluées avec la fonction de lissage IASI. La ligne noire horizontale représente la position moyenne de l'altitude maximale atteinte par chaque avion. Les barres d'erreurs représentent la variabilité des mesures.

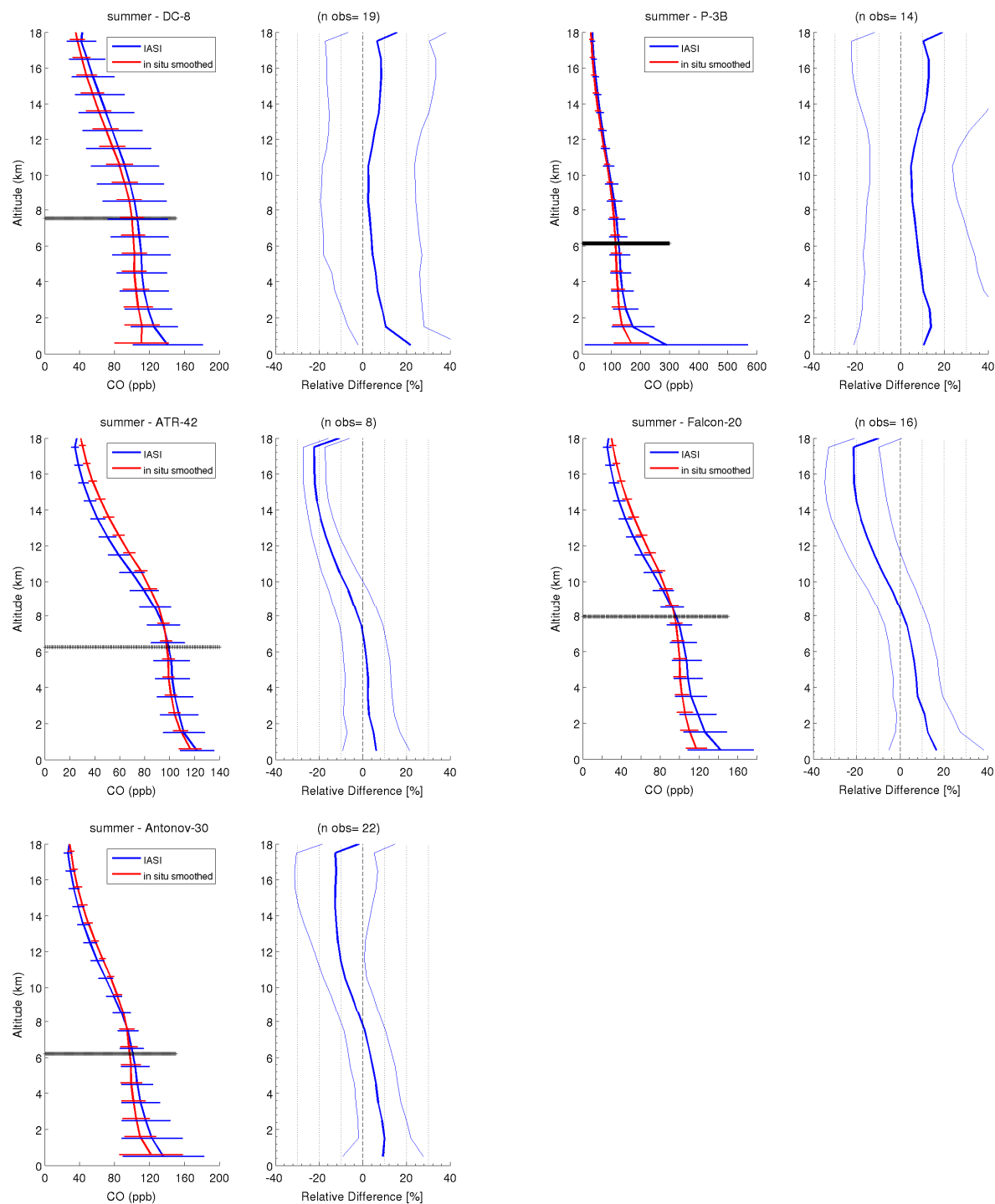


Fig. 4.15 – Profils moyens de CO IASI (courbe bleue) et *in situ* lissés (courbe rouge) en ppbv pour chaque avion des campagnes d’été (panneaux de gauche) et différence relative en pourcentage calculé de la même façon que dans le tableau 4.3 (trait bleu épais) et l’écart-type (très bleu fin) (panneaux de droite). Les profils *in situ* lissés correspondent aux mesures *in situ* des avions complétées avec la climatologie ACE-FTS et convoluées avec la fonction de lissage IASI. La ligne noire horizontale représente la position moyenne de l’altitude maximale atteinte par chaque avion. Les barres d’erreurs représentent la variabilité des mesures.

Au printemps, les profils moyens *in situ* lissés sont plus élevés que les profils moyens IASI au-dessus de 6 km. Cette altitude correspond généralement à la zone où la climatologie est

appliquée. La différence entre les profils atteint ~ 10 ppbv (17% maximum) près de 10 km pour le WP-3D et l'ATR-42. Cette différence est similaire au biais moyen de 15% trouvé entre ACE-FTS et MOZAIC dans Clerbaux et al. (2008). Pour le DC-8, les valeurs de CO *in situ* lissées sont plus importantes de quelques ppbv (~ 3-4 ppbv) et pour le P-3B les deux profils sont relativement similaires jusqu'à 6 km.

En été, pour chaque jeu de données par avion, les rapports de mélange de CO IASI sont plus élevés que ceux du *in situ* lissé sous l'altitude de 8 km, où principalement les données *in situ* ont été utilisées. Ce biais positif est trouvé dans tous les cas de pollution. De plus avec le DC-8 et le P-3B, les concentrations de CO *in situ* lissé sont plus importantes que celles de IASI à tous les niveaux. Le biais entre l'ATR-42 et le Falcon-20, mentionné dans la section 4.2, n'est pas retrouvé dans ce type de comparaison à cause de la convolution avec la fonction de lissage IASI. Les profils de CO *in situ* mesurés au-dessus du Groenland par l'ATR-42 et le Falcon-20 sont pratiquement similaires.

Dû au manque de sensibilité verticale de l'instrument IASI aux plus basses altitudes, les maxima de différence sont trouvés à la surface (120 ppbv pour le P-3B et 20-30 ppbv pour les quatre autres avions). Néanmoins, la différence relative est toujours inférieure à 20%, et est similaire à des études de validation avec MOPITT (Emmons et al., 2007) et TES (Lopez et al., 2008) aux moyennes latitudes. La différence saisonnière à la surface est corrélée à l'augmentation de la sensibilité de IASI à la surface en été. Le DOFS varie de 1.00 à 1.10 au printemps avec un maximum de sensibilité entre 2 et 10 km et en été entre 1.45 et 1.55 avec généralement un pic de sensibilité à 2-8 km et souvent une seconde région de forte sensibilité à 9-12 km (non présenté ici).

Cette comparaison a aussi été réalisée pour les colonnes totales avec des valeurs résumées dans les tableaux 4.3 et 4.4, respectivement pour les campagnes du printemps et de l'été.

Tab. 4.3 - Moyenne des colonnes totales de CO IASI et *in situ* lissé, des écart-types et des différences relatives calculées selon :  $(((IASI-insitu) \times 2) / (IASI + insitu)) \times 100$  pour chaque campagne du printemps.

Colonne Totale de CO ( $10^{18}$ molécules/cm <sup>2</sup> )	DC-8	P-3B	ATR-42	WP-3D
IASI	2.22 ± 0.32	2.16 ± 0.38	2.45 ± 0.28	2.25 ± 0.30
<i>in situ</i> lissé	2.19 ± 0.33	2.15 ± 0.17	2.56 ± 0.19	2.37 ± 0.14
différence relative (%)	1.36	0.46	-4.39	-5.19

Tab. 4.4. - Comme le tableau. 4.3 pour les campagnes de l'été.

Colonne Totale de CO ( $10^{18}$ molécules/cm <sup>2</sup> )	DC-8	P-3B	ATR-42	Falcon-20	Antonov-30
IASI	2.15 ± 0.54	2.51 ± 0.74	1.72 ± 0.25	1.88 ± 0.38	1.95 ± 0.33
<i>in situ</i> lissé	1.93 ± 0.34	2.26 ± 0.53	1.63 ± 0.26	1.74 ± 0.28	1.82 ± 0.17
différence relative (%)	10.78	10.48	5.37	7.73	6.90

Les moyennes des colonnes totales de IASI et des colonnes estimées à partir des profils *in situ* lissés sont en bon accord avec une valeur absolue de différence relative comprise entre 1.4% et 5.2% au printemps, respectivement avec le WP-3D et le DC-8, et comprise entre 5% et 10% en été. Ces résultats sont cohérents avec des études de validation antérieures (e.g. Emmons et al., 2007) et montrent que même avec de faibles DOFS, les différences entre les colonnes totales IASI et *in situ* lissées sont faibles. Pour chaque cas en été, la colonne totale *in situ* lissée est plus faible que celle de IASI, et cette différence se retrouve au printemps pour deux avions (DC-8 et P-3B). La figure

4.16 représente les corrélations entre les colonnes totales de CO IASI et *in situ* lissé pour chaque avion. Pour les deux saisons, le plus faible coefficient de corrélation,  $r$ , est obtenu lors de la comparaison avec l'ATR-42 (0.15 au printemps et 0.26 en été). Au printemps, un coefficient de corrélation de 0.74 est trouvé avec le P-3B mais il faut noter que seulement 5 profils étaient disponibles. Pour les autres avions, des coefficients de corrélation variant entre 0.21 et 0.58, respectivement pour le DC-8 et le WP-3D ont été trouvés. En été, un coefficient de corrélation de 0.84 est trouvé entre les colonnes totales IASI et colonnes totales dérivées à partir des mesures du Falcon-20 (moyenne de 16 profils) et varie entre 0.50 et 0.60 pour les autres avions.

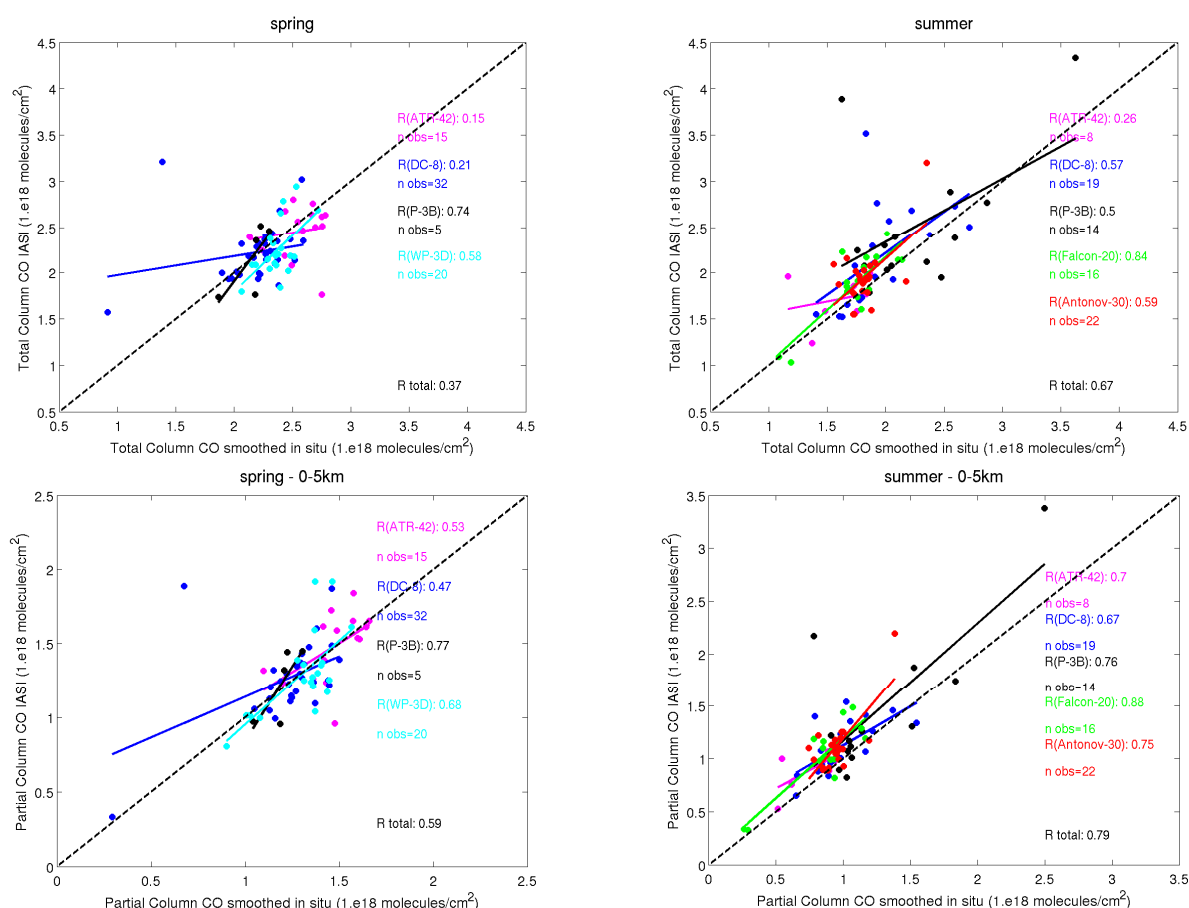


Fig. 4.16 – Corrélations entre les colonnes totales (haut) et partielle [surface-5 km] (bas) IASI et *in situ* lissées au printemps (gauche) et en été (droite). Les droites colorées représentent la régression linéaire entre les points pour chaque appareil : ATR-42 (magenta), DC-8 (bleu), P-3B (noir), WP-3D (cyan), Falcon-20 (vert), et Antonov-30 (rouge). La droite noire en pointillée de pente (1:1) correspond à la droite théorique de référence.

En limitant la comparaison à des colonnes partielles allant de la surface à 5 km, incluant ainsi seulement les concentrations *in situ* dans la comparaison (et excluant la climatologie ACE-FTS) les coefficients de corrélation sont meilleures et varient selon les avions de 0.47 à 0.77 au printemps et de 0.66 à 0.88 en été (figure 4.16). Pour les deux saisons, l'accord entre les colonnes IASI et celles dérivées de l'ATR-42, qui volait à 6-7 km d'altitude au maximum, est nettement meilleur avec des coefficients de 0.53 au printemps et 0.70 en été. Notons qu'au printemps, les profils co-localisés IASI avec l'ATR-42 ont la plus grande sensibilité près de la surface. Ces deux facteurs mettent en évidence l'importance d'une bonne climatologie pour compléter les profils. Les corrélations entre l'ensemble des données IASI et aéroportées (tout avion confondu) pour chaque période ont aussi été calculées. Dans ce cas, il ne faut pas oublier qu'il existe des différences entre les mesures de chaque

avion et d'échantillonnage des masses d'air. La corrélation globale est de 0.37 au printemps et 0.67 en été et est améliorée à 0.59 et 0.79 respectivement pour le printemps et l'été en considérant seulement les colonnes partielles [surface-5 km].

De plus, ces corrélations montrent que lorsque le coefficient de corrélation entre les colonnes (totales ou partielles) IASI et *in situ* lissées est supérieur à 0.5, les colonnes totales de CO IASI sont généralement plus faibles que les concentrations *in situ* lissées au printemps et inversement en été.

Globalement, cette évaluation montre que pour les mois du printemps, les maxima de différences se trouvent au-dessus de 6 km d'altitude, dans la région atmosphérique où la climatologie ACE-FTS est utilisée. Il en résulte des différences de colonnes totales allant de 1.40% à 5.20% (en valeur absolue) selon les avions. En été, les profils verticaux de CO IASI sont toujours supérieurs aux profils *in situ* lissés (20%) entraînant des différences sur la colonne atteignant 11%. Mais les corrélations sont meilleures avec les colonnes dérivées des mesures *in situ* lissées dues à la meilleure performance de l'instrument IASI au-dessus des continents. Pour les avions volant à basses altitudes, les résultats sont améliorés lorsque l'on compare seulement les colonnes partielles.

### ***Impact du type de surface***

De manière générale, des valeurs de DOFS de l'ordre de 1.00 ont été trouvées au printemps quels que soient le type de surface alors que des valeurs de l'ordre de 1.30 au-dessus de l'océan et de 1.60 au-dessus des terres sont trouvées en été. Cette différence océan/terre mise en évidence en été est liée à un meilleur contraste thermique observé au-dessus des terres (se retrouvant dans les mesures des spectres de luminances). En effet, le contraste diurne de la température de surface au-dessus des terres est plus intense qu'au-dessus de la mer à cause de la faible capacité de chauffage de l'eau (Clerbaux et al., 2009). Au printemps, le maximum de sensibilité est trouvé entre 2 et 10 km quel que soit le type de surface (figure 4.17). En été, deux maxima de sensibilité apparaissent : au-dessus des terres, les maxima sont observés entre 1-8 km et 8-12 km alors qu'au-dessus de l'océan, les maxima sont observés entre 0.5 et 3 km et 4-11 km (figure 4.17).

J'ai réalisé une étude afin d'évaluer l'impact du type de surface dans les mesures CO IASI. Tous les profils (et les colonnes totales dérivées) ont été moyennés selon les saisons, par avion, en séparant la mer et la terre. Notons que pendant les campagnes du printemps, le même nombre d'observations a été obtenu au-dessus des deux surfaces (36) tandis qu'en été, plus de profils ont été obtenus au-dessus de la terre (68) avec seulement 11 au-dessus de la mer. De plus, il est nécessaire de savoir qu'au printemps, la plupart des profils ont été effectués au-dessus de la neige et de la glace (et/ou banquise), zone où la sensibilité verticale de IASI est la plus faible.

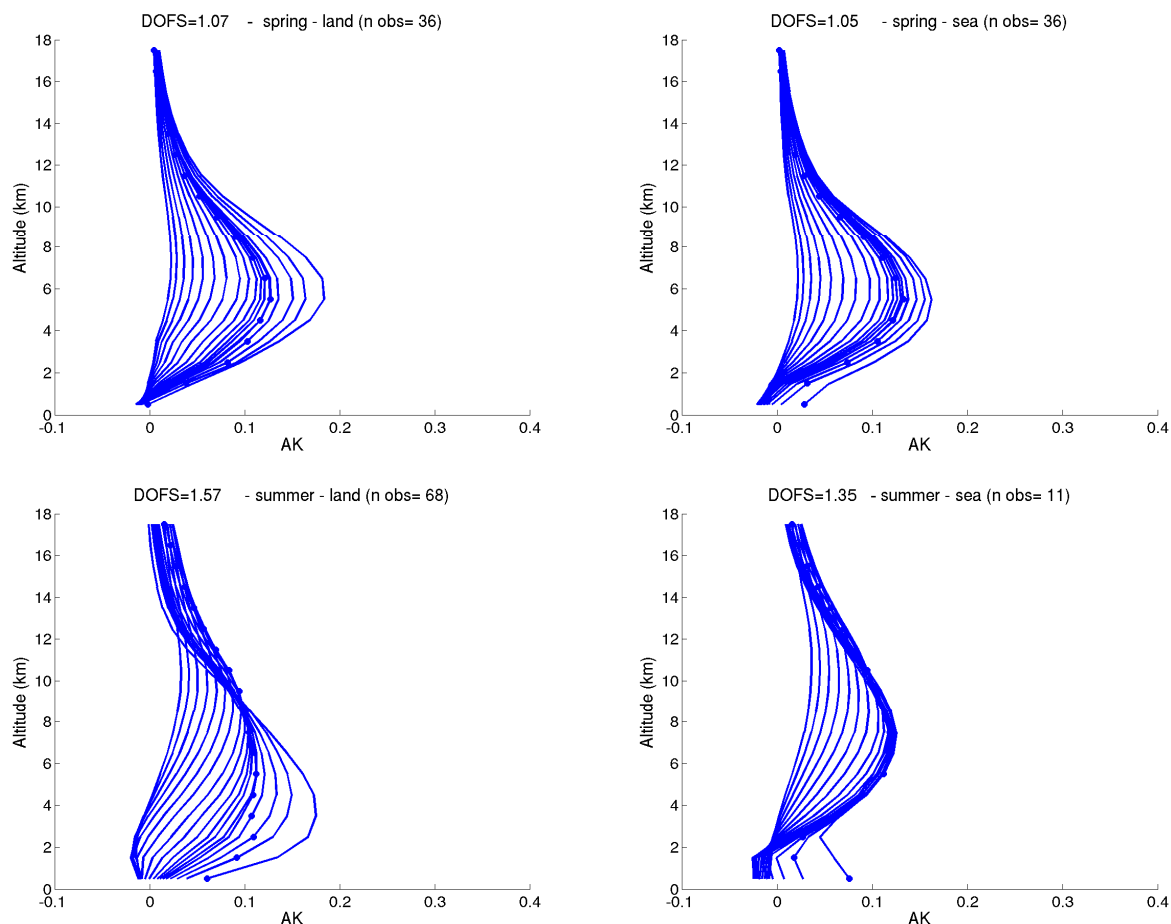


Fig. 4.17 – Fonctions de lissage IASI au-dessus de la terre (gauche) et de la mer (droite) pour le printemps (haut) et l’été (bas).

Au printemps, quelle que soit la surface, le maximum de différence entre les profils *in situ* lissés et IASI est proche de 10%. Au printemps, au-dessus de la terre (figure 4.18a), les rapports de mélange de CO IASI sont en accord avec les mesures *in situ* lissées entre la surface et 6 km (avec un léger biais positif observé pour certains profils) tandis qu’au dessus de la mer (figure 4.18b) les rapports de mélange de CO IASI sont plus faibles de quelques ppbv. En été, les rapports de mélange de CO IASI sont plus importants que les rapports de mélange *in situ* lissés entre la surface et 8.5 km que ce soit au-dessus de l’océan ou des terres. Au-dessus de la terre la différence entre les profils IASI et *in situ* lissés varie de 0.2% (8.5 km) à 16% (0.5 km) (figure 4.18c) tandis qu’au-dessus de la mer (figure 4.18d) IASI surestime les rapports de mélange de CO de 10 ppbv (11% maximum) et ce, à toutes les altitudes.

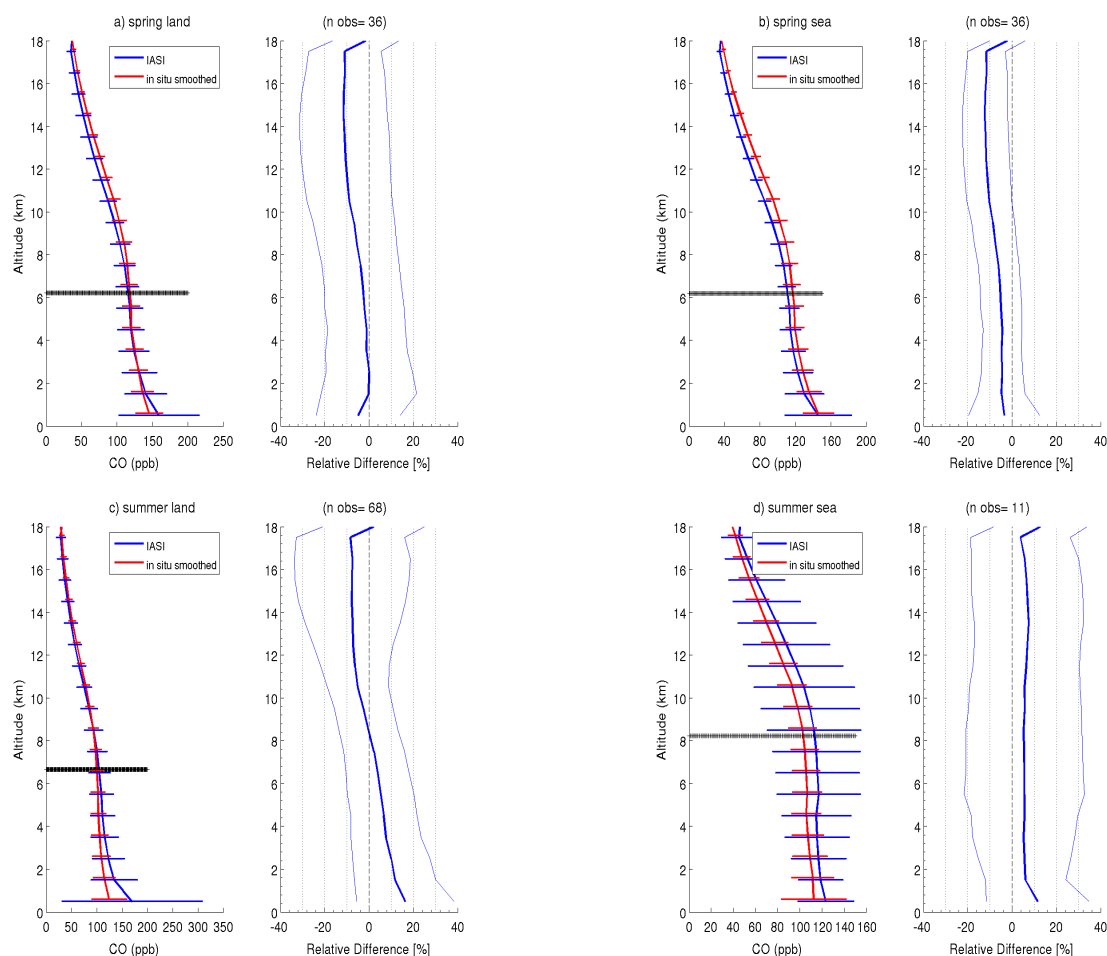


Fig. 4.18 – Profils moyens de CO IASI (courbe bleue) et *in situ* lissés (courbe rouge) en ppbv pour chaque saison (printemps avec les graphiques du haut et été du bas), au-dessus de la terre (a et c) et de la mer (b et d). Les différences relatives (cf. tableau 4.5) (ligne bleue épaisse) et l'écart-type (lignes bleues fines) sont aussi tracés en fonction de l'altitude. La droite horizontale noire représente la position moyenne du maximum d'altitude atteint par chaque avion. Les barres d'erreurs représentent la variabilité des mesures.

En comparant les colonnes totales de CO IASI et *in situ* lissées, une bonne corrélation est trouvée au-dessus de la mer au printemps (0.73) et de la terre en été (0.69). Par contre les corrélations sont faibles au printemps au-dessus de la terre (0.16) et en été au-dessus de la mer (0.33). Quel que soit le type de surface, au printemps, la colonne totale moyenne de CO IASI est plus faible que la colonne totale *in situ* lissée. L'inverse est trouvé en été (tableau 4.5) avec une différence maximum de 12%. La comparaison des colonnes partielles [surface-5 km] améliore encore les corrélations avec des coefficients de 0.48 pour la terre et 0.78 pour la mer au printemps, et 0.81 pour la terre et 0.51 pour la mer en été.

Comme pour la comparaison par avion, au-dessus des deux types de surface étudiés, nous obtenons une différence de 10% au printemps entre les profils. IASI surestime aussi bien les rapports de mélange de CO entre la surface et 8.5 km en été (16% au maximum) que les colonnes totales (12% au maximum).

Tab. 4.5 – Colonnes totales moyennes de CO IASI et *in situ* lissées, avec l'écart-type et la différence relative calculée de la façon suivante :  $[(IASI-insitu) \times 2] / (IASI + insitu) \times 100$ ; pour chaque saison selon le type de surface.

Colonne Totale CO ( $10^{18}$ molécules/cm <sup>2</sup> )	printemps		été	
	terre	mer	terre	mer
IASI	$2.24 \pm 0.37$	$2.31 \pm 0.27$	$2.02 \pm 0.52$	$2.31 \pm 0.54$
<i>in situ</i> lissé	$2.26 \pm 0.33$	$2.37 \pm 0.23$	$1.87 \pm 0.39$	$2.04 \pm 0.26$
différence relative (%)	-0.89	-2.56	7.71	12.41

## 4.5 Résumé et conclusions

Ce Chapitre est basé sur l'étude publiée dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* (Pommier et al., 2010 – cf. Annexe E). Il rapporte une comparaison détaillée de données de CO obtenues par l'instrument satellitaire IASI avec les mesures aéroportées *in situ* effectuées durant le projet POLARCAT au printemps et en été 2008. Les données des avions ont été collectées dans différentes parties de l'Arctique, dans des masses d'air d'origines anthropiques ou naturelles (feux de biomasse). Les données ont également été collectées près des feux de forêts boréales en Sibérie et au Canada. IASI a été capable de détecter plusieurs événements de feu et a montré sa capacité à détecter dans certains cas de fortes signatures de CO dans la couche limite, près des feux en juillet 2008. Il fournit aussi une information spatiale étendue sur la distribution de panache de CO grâce à sa bonne empreinte au sol qui lui permet d'être utilisé dans l'interprétation des observations aéroportées. J'ai montré dans ce Chapitre que la détection des événements de CO élevé était plus difficile au-dessus de la neige ou de la banquise en raison de la moins bonne sensibilité de l'instrument IASI près de la surface pour ces cas, associés à un faible contraste thermique.

Pour la validation les données IASI ont été sélectionnées en utilisant des critères de co-localisation de  $[\pm 0.2^\circ; \pm 1 \text{ h}]$  autour des vols. L'extension de ces critères n'a pas permis d'améliorer les résultats puisque les masses d'air échantillonnées avaient des origines diverses. Les profils des avions ont été complétés avec une climatologie saisonnière et latitudinale basée sur les données ACE-FTS moyennées entre 2004 et 2009 au-dessus des altitudes maximales des vols et convolués avec les fonctions de lissage IASI (et qui ont été nommés profils *in situ* lissés). En général, les résultats présentés ici montrent que IASI fonctionne aussi bien en Arctique voire mieux que d'autres instruments satellitaires mesurant le CO et qui ont été validés à moyennes latitudes. Au printemps, des différences d'environ 10 ppbv (17% maximum) ont été trouvées pour les profils et entre 1% et 5% pour les colonnes totales. En été, pour tous les cas investigués, les différences entre les profils peuvent atteindre 20% entre la surface et 8 km. En été, des différences maximales de 12% pour les colonnes totales sont trouvées bien que cette valeur varie en fonction du type de surface. Néanmoins, grâce à un meilleur contraste thermique en été et donc à une meilleure sensibilité verticale, plus particulièrement au-dessus de la terre, les corrélations entre les colonnes totales sont meilleures en été, entre 0.26 et 0.84 contre 0.15 à 0.74 au printemps.

En dépit de ces difficultés, cette analyse a démontré que l'instrument IASI a de bonne capacité d'observation du transport à longue distance du CO en Arctique et a dévoilé son potentiel pour détecter spatialement de larges structures verticales de panaches de polluants. Cependant il serait judicieux d'étendre cette validation à d'autres latitudes en utilisant d'autres jeux de données comme les données aéroportées (par exemple IAGOS) ou à d'autres espèces restituées à partir des données IASI (par exemple l'ozone).



L'assimilation des données quotidiennes IASI dans des modèles globaux peut aussi aider à non seulement quantifier le transport de pollution en Arctique en définissant plus précisément le bilan de CO mais aussi contraindre les émissions de CO ou d'autres espèces. Les études des Chapitres 5 et 6 ont pour objectif de répondre à ces questions.

## Chapitre 5

# Assimilation des mesures CO de l'instrument IASI dans le modèle LMDz-INCA pour étudier la pollution en Arctique

La connaissance de la distribution du monoxyde de carbone dans la troposphère dans l'Hémisphère Nord est importante pour comprendre les mécanismes de transport de polluants vers l'Arctique. Dans la troposphère libre la réaction du CO avec le radical OH, qui est le puits principal du CO, influence la capacité oxydante de l'atmosphère. De plus la présence, en quantité suffisante, des NO<sub>x</sub> réagissant avec OH peut permettre la production nette d'ozone. Cependant l'influence de la distribution du CO sur l'OH reste limitée. Ainsi l'impact du CO sur la photochimie reste négligeable notamment en Arctique (Shindell et al., 2008) et malgré l'amélioration des modèles durant ces dernières décennies, il reste difficile d'expliquer et de modéliser les épisodes de pollutions dans les hautes latitudes comme rapporté dans l'étude de Mao et al. (2010). Cette étude a montré que les concentrations d'OH sont sous-estimées dans la couche limite alors qu'elles sont surestimées dans la haute troposphère durant le printemps Arctique.

L'assimilation permet de combiner de manière optimale l'information issue des observations et du modèle. Ainsi le modèle peut être utilisé comme un interpolateur spatial et temporel des colonnes de CO de l'instrument IASI. Pour cela il est nécessaire d'ajuster les paramètres d'assimilation, qui caractérisent les erreurs du modèle.

Ce Chapitre est consacré à l'étude de la modélisation des émissions et plus particulièrement à celles liées aux feux de biomasse dans LMDz-INCA, de la pollution en Arctique ainsi qu'à l'étude de l'impact de l'assimilation (basée sur la méthode du filtre de Kalman) des données CO IASI sur les champs de CO simulés.

Ainsi un bilan des connaissances sur les émissions est tout d'abord décrit et les détails sur les inventaires d'émissions utilisés dans mes simulations y sont donnés. Dans un deuxième temps l'impact de l'assimilation des observations de CO IASI sur la modélisation du CO est présenté. Pour cela une définition de la méthodologie employée et la caractérisation des paramètres d'assimilation est ensuite décrite. L'intérêt de cette méthodologie a été d'estimer la cohérence des simulations (avec ou sans assimilation) en utilisant des données indépendantes récoltées lors des campagnes POLARCAT de l'été 2008. Ensuite une étude sur les émissions dans le modèle a été réalisée. L'étude met en parallèle le choix des émissions (GFEDv2 : Global Fire Emissions Database version 2, FLAMBE : Fire Locating and Monitoring of Burning Emissions, ou encore liées aux inversions des observations MOPITT) et l'assimilation, ce qui permet de voir si le modèle reproduit bien les pics de pollution et les variations saisonnières des polluants à ces hautes latitudes et de mettre en évidence le rôle des émissions de feux de biomasse dans celles-ci. Enfin l'impact de l'assimilation sur la distribution de composés chimiques tel que le radical OH, et, à moindre mesure, sur la production d'ozone en Arctique est décrit. J'ai élaboré cette étude en collaboration avec NOVELTIS pour l'assimilation et le LSCE pour les émissions.

## 5.1 Les inventaires d'émissions dans le modèle

### 5.1.1 Etudes précédentes sur les inventaires d'émissions

De nombreuses études ont déjà été établies sur les inventaires d'émissions dans divers modèles globaux. Ils ont un impact important, quel que soit le modèle utilisé dans les simulations. De nombreuses différences ont été trouvées notamment au-dessus des régions sources entre les différents inventaires d'émissions.

Entre autres, l'étude de Stroppiana et al. (2010), a comparé cinq inventaires mensuels d'émissions de CO (nommés VGT, ATSR, MODIS, GFEDv2 et MOPITT) en 2003. L'inventaire VGT référence les émissions de CO liées à la végétation. Les inventaires ATSR (Along Track Scanning Radiometer), MODIS et MOPITT ont été construits à partir des instruments satellitaires de mêmes noms et GFEDv2, qui sera expliqué dans la section 5.1.2, référence les émissions de feux de biomasse. Cette étude a mis en évidence les larges incertitudes entourant les émissions du CO, notamment en Asie où la contribution de ses émissions varie entre 17% et 39%. Les émissions globales sont comprises entre 398 Tg CO (GFEDv2) et 1422 Tg CO (VGT). Ces différences concernent principalement les émissions dans l'Hémisphère Nord et notamment les émissions venant des feux de forêts d'Eurasie. En effet, en 2003 elles ont contribué entre 64% et 74% des émissions de CO alors que ces feux ne représentaient que 19-27% des surfaces brûlées. A l'opposé ces inventaires ont présenté de meilleurs accords en Afrique dont le principal contributeur du CO est le feu de savane.

Les sources anthropiques et naturelles du CO ont été étudiées dans le modèle global GEOS-Chem (Goddard Earth Observing System – Chemistry) pour le printemps 2008 durant les campagnes ARCTAS-A et ARCPAC (cf. Chapitre 1) (Fisher et al., 2010). Les simulations pour avril 2008 ont estimé que 26 Tg de CO ont été émis par les sources anthropiques d'Asie, 9.4 Tg par les sources européennes et 4.1 Tg par les sources nord-américaines. En parallèle 15 Tg de CO proviennent des feux de biomasse en Russie et 23 Tg du Sud-Est de l'Asie. De plus, le principal contributeur du CO en Arctique s'est révélé être le CO anthropique asiatique. L'étude a montré que l'inventaire FLAMBE surestimait les émissions de CO liées aux feux de biomasse d'un facteur 2, que les sources européennes étaient sous-estimées de 50% dans l'inventaire EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) (Vestreng et Klein, 2002) et que l'inventaire de Streets et al. (2006) mis à jour pour 2008 sous-estimait les émissions européennes de 20%.

Les émissions des feux de forêts boréales en été ont aussi été investiguées, notamment dans l'étude d'Alvarado et al. (2010), s'intéressant à la campagne aéroportée polaire ARCTAS-B en été 2008 (cf. Chapitre 1). Ils s'intéressaient aussi bien aux émissions ou aux distributions de CO, que d'O<sub>3</sub>, de PAN, des NO<sub>x</sub> et d'HNO<sub>3</sub> dans le modèle GEOS-Chem. Cela a permis de voir que 40% des NO<sub>x</sub> étaient convertis en PAN (et 20% en NO<sub>3</sub> directement après leur émission) et que les émissions initiales de CO de l'inventaire FLAMBE utilisées dans le modèle ont dû être réduites de 37.5% afin de mieux modéliser les émissions de récents panaches de feux de forêts. Le modèle présente toutefois des difficultés à simuler les profils verticaux de l'O<sub>3</sub>, du PAN et de l'HNO<sub>3</sub>.

### 5.1.2 Les émissions utilisées dans les simulations de LMDz-INCA

Dans mon étude, les émissions choisies pour les sources anthropiques proviennent des émissions fournies dans le cadre du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) pour l'AR5 (Fifth Assessment Report) (Lamarque et al., 2010), de GFEDv2 (van der Werf et al., 2006) pour les feux, et les émissions de Lathière et al. (2006) pour les émissions biogéniques.

Ces émissions ont été agrégées avec une fréquence mensuelle à la résolution du modèle LMDz-INCA par le LSCE.

L'AR5 a pour objectif de fournir des émissions pour les simulations climatiques ou chimiques dans le but d'étudier le changement sur le long terme de la composition chimique atmosphérique. Ce nouvel inventaire simule bien le dépôt de la suie ou du soufre au Groenland (Lamarque et al., 2010) mais présente de larges différences avec l'inventaire EPA-2006 (Environmental Protection Agency) au-dessus des Etats-Unis pour les émissions de CO entre 1970 et 1980. Ce biais est probablement dû à une surestimation des émissions dans l'inventaire EPA-2006 (Parrish, 2006). Néanmoins l'étude de Lamarque et al. (2010) montre que sur de longues simulations (1850-2000) les émissions de CO entre 1990 et 2000 sont légèrement basses principalement dans l'Hémisphère Nord mais les raisons restent encore indéterminées.

GFEDv2 offre un éventail de données (la superficie brûlée, la charge de carburant, l'exhaustivité de combustion et les émissions des incendies pour une série de gaz et d'aérosols) à une résolution de  $1^\circ \times 1^\circ$  pour la période 1997-2004. Van der Werf et al. (2006) indiquent que cet inventaire représente mieux la variation saisonnière des feux pour les écosystèmes boréaux et des zones humides mondiales en raison de la meilleure modélisation des charges de carburant.

Les émissions biogéniques de Lathière et al. (2006) permettent de modéliser les émissions d'isoprène, monoterpènes, méthanol, acétone, acétaldéhyde, formaldéhyde et des acides formiques et acétiques. L'incorporation de cet inventaire dans le modèle de végétation ORCHIDEE (Organizing Carbon and Hydrology in Dynamic Ecosystems) montre des résultats similaires à des études antérieures.

Les simulations ont été initialisées avec un spin-up d'un an en 2007 par S. Szopa (LSCE) utilisant la même configuration du modèle que mes simulations. Le spin-up nous permet de s'assurer qu'il n'existe pas de différence irréaliste dans les émissions pour l'analyse de l'année 2008 ou qu'on ne transportera pas un biais issu d'émissions plus basses ou plus élevées dans un autre inventaire. Les résultats sont présentés principalement pour le dernier de mois de l'assimilation, juillet 2008, période regroupant la majorité des vols de POLARCAT-été et afin de voir l'effet accumulé.

## 5.2 L'assimilation des données CO IASI

### 5.2.1 Les observations IASI choisies pour l'assimilation

Les données IASI sont assimilées sur une période dite « fenêtre d'assimilation » de 30 minutes.

#### *Filtrage des données*

Les produits CO IASI utilisés pour l'assimilation proviennent des inversions du logiciel FORLI-CO (cf. Chapitre 4). Les observations choisies couvrent la période du 1er mai au 31 juillet 2008, et il s'agit des colonnes totales. Due à l'information verticale limitée et afin de réduire le temps de calcul du modèle j'ai choisi d'assimiler des colonnes et non des profils. En plus des colonnes, les erreurs associées et les fonctions de lissage sur 19 niveaux (de la surface jusqu'au sommet de l'atmosphère) sont utilisées pour l'assimilation. Les données contiennent aussi un profil *a priori* utilisé dans l'inversion qui permet de calculer les colonnes totales de CO du modèle et de les comparer à celles de IASI par l'intermédiaire de l'équation 4.2.

A la différence des données utilisées pour la validation dans le cadre du projet POLARCAT (Chapitre 4), les produits CO IASI ont été inversés en utilisant les températures L2 IASI. Dans cette version des colonnes totales de CO, certaines valeurs aberrantes subsistent notamment au-dessus des surfaces du type glace/neige ou encore sableuses. Une difficulté importante dans les simulations du transfert radiatif est liée à ces surfaces et à leur émissivité. Afin de limiter ces valeurs en CO non réalistes, un filtre sur l'émissivité sur les continents a été établi. Les données dont l'émissivité de surface (cf. figure 2.16) était inférieure à 0.94 (sable) ou supérieure à 0.98 (neige/glace) ont été filtrées. Et les données sous la latitude 60°S (Antarctique) n'ont pas été assimilées.

### Méthodologie de l'assimilation

Comme décrit dans le Chapitre 2, la taille d'un pixel IASI au nadir est de 12 km de diamètre. Cependant la résolution du modèle est bien supérieure à cette taille. Ainsi les données CO de l'instrument IASI ne sont pas assimilées individuellement mais sont regroupées et moyennées en « super-observations ». Ces super-observations contiennent ainsi toutes les observations quotidiennes IASI dans une maille du modèle, comme présentées pour le 8 juillet 2008 au-dessus du Groenland (figure 5.1).

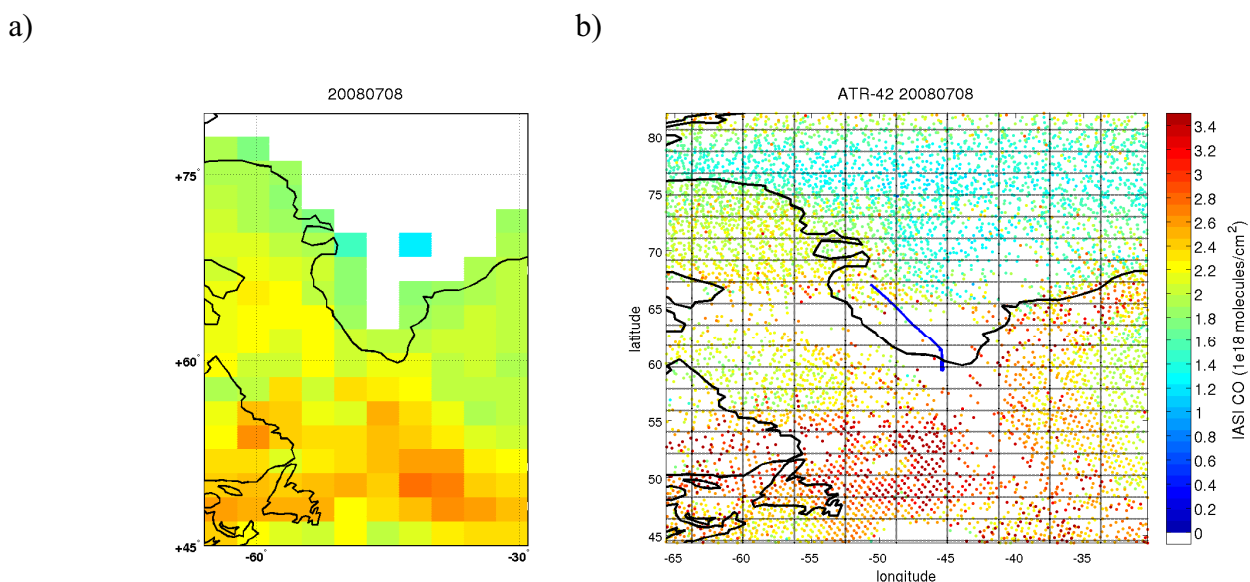


Fig. 5.1 – Carte des super-observations IASI du 8 juillet 2008 utilisées pour l'assimilation dans LMDz-INCA (a) déduites des observations de colonnes totales de CO IASI (b) après le filtrage selon l'émissivité. La trace du vol de l'avion ATR-42 au-dessus du Groenland (ligne bleue) est tracée à l'intérieur des mailles du modèle (b).

Les erreurs et les fonctions de lissage de chaque super-observation nécessitent d'être estimées. L'erreur d'une super-observation doit prendre en compte l'erreur individuelle de chaque observation mais aussi la représentativité de l'erreur. Dans une maille du modèle, la disparité des mesures CO IASI peut être importante, notamment au-dessus des régions sources. La figure 5.1 montre ce gradient de CO contenu dans une maille du modèle ainsi que le rayon d'action d'un vol de l'ATR-42 le 8 juillet 2008.

Les super-observations sont donc calculées en moyennant les observations  $y_i$  et en les pondérant par les erreurs de chaque mesure  $\sigma_i$  (Klonecki, 2009) :

$$y_{\text{super-observation}} = \frac{\sum_{i=1}^N \left[ y_i \left( 1 - \frac{\sigma_i}{y_i} \right)^2 \right]}{\sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{\sigma_i}{y_i} \right)^2} \quad (5.1)$$

N étant le nombre d'observations dans une maille. Si le rapport  $\sigma_i/y_i$  est identique pour chaque mesure dans une maille du modèle, l'équation (5.1) se réduit à l'expression d'une simple moyenne ( $\bar{y}$ ). De même pour l'erreur, elle se définit selon l'équation (5.2) :

$$\sigma_{\text{super-observation}} = y_{\text{super-observation}} \left( 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{\sigma_i}{y_i} \right)^2}{N}} \right) \quad (5.2)$$

Dans cette hypothèse, les erreurs des super-observations ne sont pas corrélées. Elle peut aussi se simplifier à  $\bar{y} \times (\sigma_i/y_i)$  si  $\sigma_i/y_i$  est identique pour chaque mesure dans une maille du modèle.

Cependant ces définitions posent trois limites :

- L'équation (5.2) ne prend pas en compte la représentativité des super-observations. Deux super-observations différentes, l'une avec une faible variabilité des mesures individuelles et l'autre avec une grande variabilité peuvent avoir la même moyenne et la même erreur. Une paramétrisation séparée est donc nécessaire et ainsi une super-observation avec une faible variabilité peut être plus représentative d'une maille de modèle.
- Une super-observation peut se composer d'une ou plusieurs mesures et avoir une même erreur. Plus le nombre d'observations présentes dans une maille est élevé et plus la super-observation sera représentative des mesures. De plus, dans une région avec une faible variabilité, le nombre important d'observations peut réduire l'erreur sur la moyenne. Cette réduction dépend de la contribution des erreurs systématiques et aléatoires de chaque inversion.
- Les définitions précédentes entraînent une forte inconsistance entre les variabilités spatiales et temporelles des super-observations et de leurs erreurs. Les erreurs sont du même ordre que les erreurs individuelles de chaque observation tandis que la variabilité des super-observations dans certaines régions, comme celles loin des sources d'émission, est faible. Cette disparité entraîne de faible valeur de  $\chi^2$  (chi2) (test décrit dans la section 5.2.2).

Afin de résoudre ces points, l'erreur des super-observations est définie selon (Klonecki, 2009) :

$$\sigma_{\text{super-observation}} = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N} + \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y} - y_i)^2}{N}} \quad (5.3)$$

où  $\sigma_1$  est la valeur de l'erreur calculée avec l'équation (5.2) et le second terme de droite correspond à la variance des observations individuelles dans cette maille. Dans cette définition, si N est suffisamment grand, le deuxième terme domine. Nous faisons l'hypothèse que l'erreur systématique de chaque mesure IASI est faible et que la variabilité nous permettra de déterminer la somme des mesures et de la représentativité de l'erreur. Ceci nous permet de tirer avantage d'un nombre N important. Et nous utilisons la variance des mesures au lieu de l'erreur individuelle de chaque mesure pour estimer l'erreur des super-observations.

Pour avoir une super-observation cohérente avec la définition de l'erreur nous utilisons l'équation suivante :

$$y_{\text{super-observation}} = y_I + \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y} - y_i)^2}{N} \right]^{1/2} R \quad (5.4)$$

Avec  $y_I$  la super-observation calculée en (5.1) et  $R$  le nombre aléatoire généré avec l'écart-type de chaque super-observation. Dans les régions avec une faible variabilité spatio-temporelle des observations IASI, le second terme provoque une variabilité des super-observations identique à celle des observations individuelles IASI. Le nombre  $R$  est choisi selon une distribution gaussienne afin que son écart-type soit égal à 1. Dans mon étude le nombre minimum  $N$  est égal à 4 (Klonecki, 2009).

Et la fonction de lissage est définie avec l'équation :

$$A(k) = \frac{\sum_{i=1}^N A(k, i) \left( 1 - \frac{\sigma_i}{y_i} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{\sigma_i}{y_i} \right)^2} \quad (5.5)$$

## 5.2.2 Estimation des paramètres de l'assimilation

### *Caractérisation des erreurs*

Les résultats sont sensibles à la paramétrisation choisie. Ainsi, comme indiqué dans l'étude de Klonecki (2009), l'erreur initiale  $f$  dans chaque grille du modèle est fixée à 50% de la concentration de CO au début de la simulation. Le terme de croissance d'erreur  $\varepsilon$  qui prend en compte l'impact des erreurs du modèle sur les concentrations de CO a été fixé à 0.01. Les longueurs de corrélations verticale ( $L_z$ ) et horizontale ( $L_{xy}$ ) ont été mises respectivement, à  $0.4 \times$  hauteur d'échelle atmosphérique (hauteur d'échelle  $\sim 7$  km) et à 500 km. Tous ces paramètres ont été choisis selon le test du  $\chi^2$  (équation 2.24) et en analysant la différence entre les observations et les prévisions du modèle (OmF pour Observations minus Forecast en anglais) (Khattatov et al., 2000) selon les travaux de Klonecki (2009) afin de définir la matrice d'erreur du modèle.

La paramétrisation de la matrice de covariance d'erreur  $\mathbf{B}$  nécessite des simplifications étant donnée sa taille. Les paramètres diagonaux définissant  $\mathbf{B}$  sont décrits de la façon suivante :

$$\mathbf{B} = (f \times [\text{CO}])^2 \quad (5.6)$$

$$\mathbf{B}_a = \mathbf{B} + (\varepsilon \times [\text{CO}])^2 \quad (5.7)$$

Où  $\mathbf{B}_a$  est l'erreur additionnelle introduit par la croissance d'erreur.

Pour les termes non diagonaux, la longueur de corrélation verticale  $L_z$  est décrite selon :

$$b_{ij} = \sqrt{b_{i,i} b_{j,j}} \exp\left(-\left(\frac{\ln(p_i) - \ln(p_j)}{L_z}\right)^2\right) \quad (5.8)$$

Où  $b$  correspond aux éléments de la matrice  $\mathbf{B}$  et  $i$  et  $j$  leur position. Le terme  $(\ln(p_i) - \ln(p_j))$  décrit la distance sur la verticale entre un point  $i$  et un point  $j$  (décrit selon une échelle logarithmique).

Et la corrélation horizontale  $L_{xy}$  :

$$b_{i,j} = \sqrt{b_{i,i}b_{j,j}} \exp(-(\frac{Dist(i,j)}{L_{xy}})^2) \quad (5.9)$$

Où  $Dist(i,j)$  correspond à la distance horizontale entre un point  $i$  et un point  $j$ .

La figure 5.2 montre la variation de la moyenne sur l'ensemble des super-observations pour chaque fenêtre d'assimilation, pour le premier mois d'assimilation des colonnes totales de CO IASI, de l'erreur de LMDz-INCA dans l'espace des observations (cad. convoluées avec la fonction de lissage IASI selon l'équation 4.2). Cette erreur est représentée par le terme  $\mathbf{HBH}^T$  dans l'équation 3.3. L'erreur du modèle décroît rapidement, atteignant environ  $1 \times 10^{17}$  molécules/cm<sup>2</sup> autour du septième jour grâce à l'assimilation (équation 3.4). Cependant, au delà de ce jour, l'erreur arrête de diminuer pour atteindre une valeur seuil montrant un équilibre entre l'impact des observations, réduisant l'erreur, et le terme de croissance d'erreur  $\varepsilon$ . Ce terme est utilisé afin que l'erreur n'atteigne pas zéro et que le modèle ne soit considéré pas comme « parfait » et arrête l'assimilation des observations IASI. Vers le 22 mai on observe une perturbation temporaire qui modifie l'évolution de l'erreur du modèle. Elle repart légèrement vers la hausse à cause de l'absence de données IASI pour ce jour là.

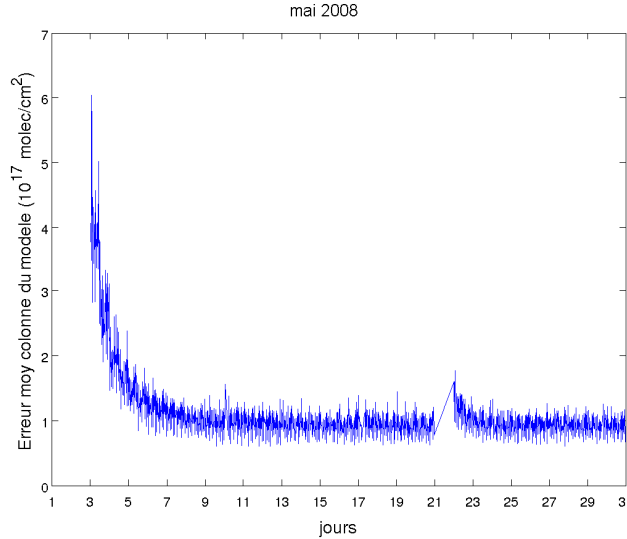


Fig. 5.2 – Moyenne sur chaque fenêtre d'assimilation de l'erreur du modèle dans l'espace des observations IASI (erreur sur la simulation de la colonne totale de CO) pendant le premier mois d'assimilation (mai 2008). L'erreur est moyennée sur toutes les grilles avec les super-observations.

### Diagnostiques de l'assimilation

Le test du  $\chi^2$  permet de vérifier la cohérence des erreurs et des valeurs des super-observations avec celles des colonnes simulées par le modèle en comparant leur différence (OmF) et les erreurs du modèle. Il est défini selon (les paramètres sont définis dans la section 3.1) :

$$\chi^2 = (y - \mathbf{H}(x_b))^T (\mathbf{HBH}^T + \mathbf{O} + \mathbf{R})^{-1} (y - \mathbf{H}(x_b))^T \quad (5.10)$$

Pour cela, la valeur du  $\chi^2$  doit se rapprocher de 1. Si ces valeurs sont supérieures à ce seuil cela signifie que les erreurs du modèle et des observations sont trop importantes par rapport à l'OmF et inversement si elles sont inférieures à 1.

La figure 5.3 représente la variation du  $\chi^2$  et de l'OmF sur chaque fenêtre d'assimilation pour



le dernier mois de la simulation, juillet 2008. Ces deux variables montrent de nombreuses fluctuations mais pour le  $\chi^2$  la valeur moyenne s'approche de 1.2 et celle de l'OmF tend vers 0. Les variations de ces deux paramètres sont à la fois liées aux variations au-dessus des zones d'émissions (Asie, Afrique équatoriale, Arctique canadien) (figure 5.4) mais aussi à l'oscillation diurne au-dessus des continents dans les observations IASI (Klonecki, 2009). L'OmF est souvent positive le jour et négative la nuit (Klonecki, 2009). En dehors des zones d'émission, l'OmF est généralement proche de 0 (figure 5.4), indiquant un faible biais entre les observations IASI et les distributions modélisées par LMDz-INCA. Elle atteint un maximum  $0.6 \times 10^{18}$  molécules/cm<sup>2</sup> au-dessus de l'Afrique Equatoriale,  $0.47 \times 10^{18}$  molécules/cm<sup>2</sup> au-dessus des feux Canadiens et  $0.55 \times 10^{18}$  molécules/cm<sup>2</sup> au-dessus de panaches venant d'Asie.

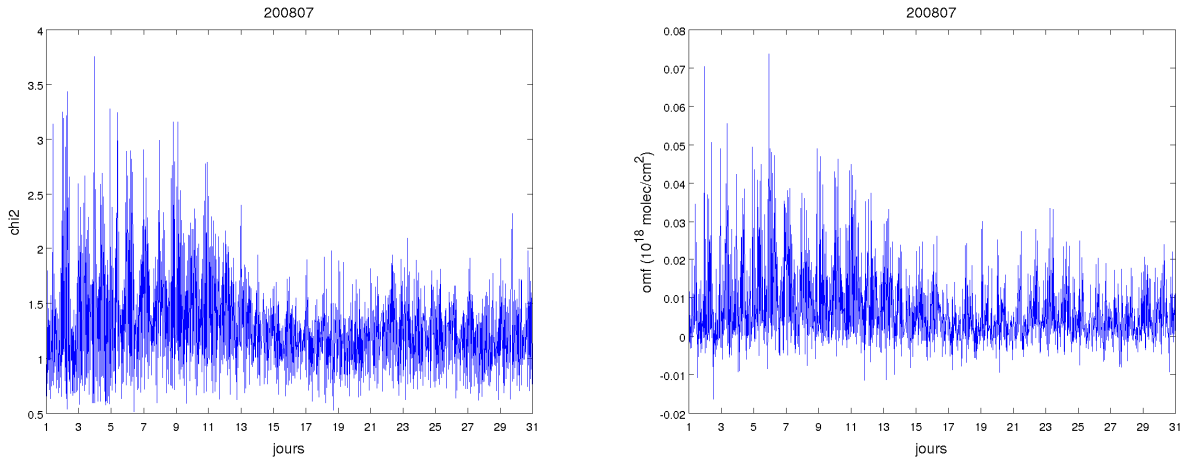


Fig. 5.3 – Variation du  $\chi^2$  pour chaque fenêtre d'assimilation (gauche) et de l'OmF (droite) sur l'ensemble du globe pour juillet 2008.

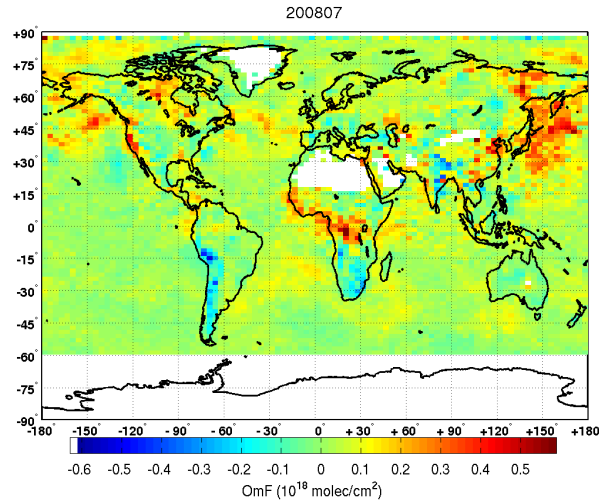


Fig. 5.4 – Carte moyenne de l'OmF pour juillet 2008.

### 5.2.3 Evaluations qualitatives des colonnes totales de CO

La figure 5.5 montre la moyenne des colonnes totales de CO des super-observations IASI et celles correspondantes à LMDz-INCA dans l'espace des observations, pour juillet 2008. Les deux champs de CO présentent des signatures similaires. Cependant les colonnes assimilées sont moins

prononcées au-dessus des zones d'émissions et plus importantes au-dessus des Andes.

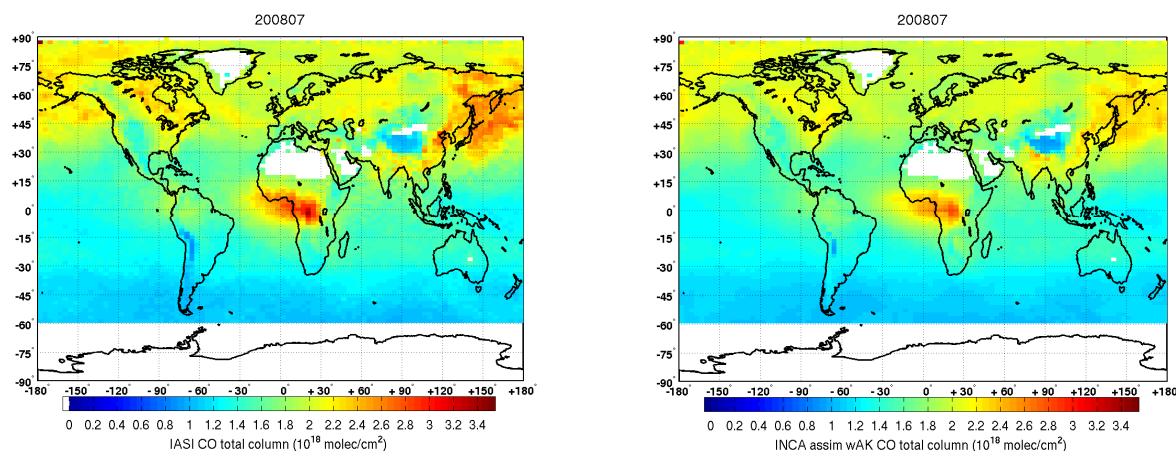


Fig. 5.5 – Distribution des colonnes totales de CO en juillet 2008 pour les super-observations IASI (gauche) et celles des prévisions de LMDz-INCA assimilées dans l'espace des observations IASI (droite).

La corrélation entre les valeurs de colonnes totales des super-observations IASI et celles assimilées dans LMDz-INCA, sur l'ensemble du globe est représentée sur la figure 5.6. On observe que les valeurs de CO de IASI sont majoritairement supérieures à celles modélisées, mais que la corrélation est très bonne ( $r = 0.82$  pour 441942 observations) avec un biais (moyenne des différences) de  $0.04 \text{ molécules/cm}^2$  ( $\pm 0.30$ ). A noter qu'il y a 3 fois plus de points pour les super-observations IASI dont la valeur de la colonne totale est inférieure à  $2 \times 10^{18} \text{ molécules/cm}^2$  que supérieure.

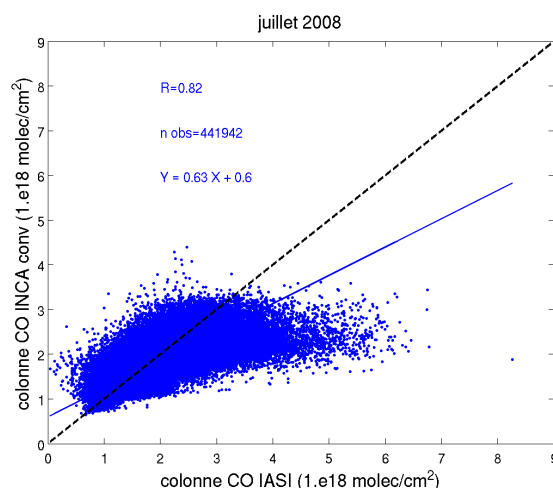


Fig. 5.6 – Corrélation pour juillet 2008 des colonnes totales de CO pour les super-observations IASI et des prévisions de LMDz-INCA assimilées dans l'espace des observations. La droite bleue correspond à la régression linéaire entre les colonnes des super-observations et du modèle, et la droite en pointillés noirs à la droite théorique de pente (1:1).

## 5.2.4 Comparaison avec les mesures *in situ* durant POLARCAT-été

### *Comparaison globale*

Cette section présente une validation des résultats des simulations en utilisant des données indépendantes, celles récoltées lors des campagnes aéroportées POLARCAT durant l'été 2008 (juin et juillet) (figure 4.4). Les avions DC-8 et le P3-B ont volé au-dessus de feux nord-américains, les avions français et allemand, respectivement l'ATR-42 et le Falcon-20 au-dessus du Pôle et plus généralement au-dessus du Groenland et l'avion russe au-dessus des feux sibériens. Les mesures à bord de ces différents avions ont été décrites précédemment dans la section 4.2. La figure 5.7 représente les profils de CO *in situ* pour les cinq avions utilisés lors des campagnes été, et ceux du modèle avec et sans assimilation. On remarque que dans la plupart des cas, l'assimilation des observations IASI améliore l'accord entre les valeurs de CO *in situ* et celles du modèle. C'est le cas de l'ATR-42 (figure 5.7a), où la différence ne dépasse pas 15% (figure 5.8a). On note aussi pour ce cas, où les vols se sont effectués principalement au-dessus du Groenland, le profil de CO de LMDz-INCA (sans assimilation) ne présente pas de véritable variation avec l'altitude.

Les figures 5.7b et 5.8b montrent une forte différence entre les simulations avec et sans assimilation. La simulation utilisant l'assimilation est en meilleur accord avec les mesures *in situ*. Cependant la différence avec les mesures *in situ* et cette simulation atteint près de 45 ppbv vers 200 hPa ( $\sim 100\%$ ). Dans la troposphère libre les différences entre les deux simulations sont probablement liées aux échantillonnages de panaches de pollution transportés à moyennes et hautes altitudes (entre 4 et 9 km). Le vol du Falcon-20 le 9 juillet au Sud du Groenland dans un panache nord-américain présente ce type d'événement (cf. figure 4.6c). Ceci est mal décrit dans le modèle (version sans assimilation) comme on peut le constater sur les cartes de la figure 5.9 et ceci sera discuté ultérieurement dans cette section. On note les fortes signatures de CO sur l'Atlantique et au Pôle non décrites dans le modèle. Par contre IASI observe ces panaches situés dans la moyenne troposphère et permet donc un meilleur accord via l'assimilation avec les mesures *in situ* entre 300 et 600 hPa (différence maximum de 20 ppbv). Les panaches vers les 10 km d'altitude se situent à la limite du maximum de sensibilité verticale de IASI ce qui engendre des quantités plus importantes sur plusieurs niveaux dans les profils mesurés par le satellite que par l'avion à cause de la forte corrélation entre les différents niveaux de la fonction de lissage (décrites dans le Chapitre 4). Dans la haute troposphère les différences sont probablement liées à l'effet cumulé de la mauvaise résolution du modèle dans l'UTLS et à la réduction de la sensibilité verticale de IASI.

Les profils des avions américains (figures 5.7c, 5.7d, 5.8c, 5.8d) au-dessus de la zone des feux nord-américains montrent les mêmes tendances. Que ce soit avec le DC-8 ou avec le P-3B, les mesures *in situ* sont supérieures à celles du modèle, avec ou sans assimilation. De plus le maximum de différence est trouvé dans les deux cas entre 800 et 1000 hPa, zone où le CO est émis. La simulation avec l'assimilation réduit légèrement ces différences. Par exemple, à 850 hPa, la différence est réduite d'environ 40 ppbv avec le cas du DC-8 mais reste encore à 110 ppbv, et est réduite de 50 ppbv pour le P-3B mais se situe vers 180 ppbv. L'assimilation des données IASI arrive donc à mieux restituer les profils dans les basses couches mais la différence avec les mesures *in situ* restent importantes car la faible sensibilité de IASI à ces altitudes n'apporte que peu d'informations supplémentaires (Pommier et al., 2010).

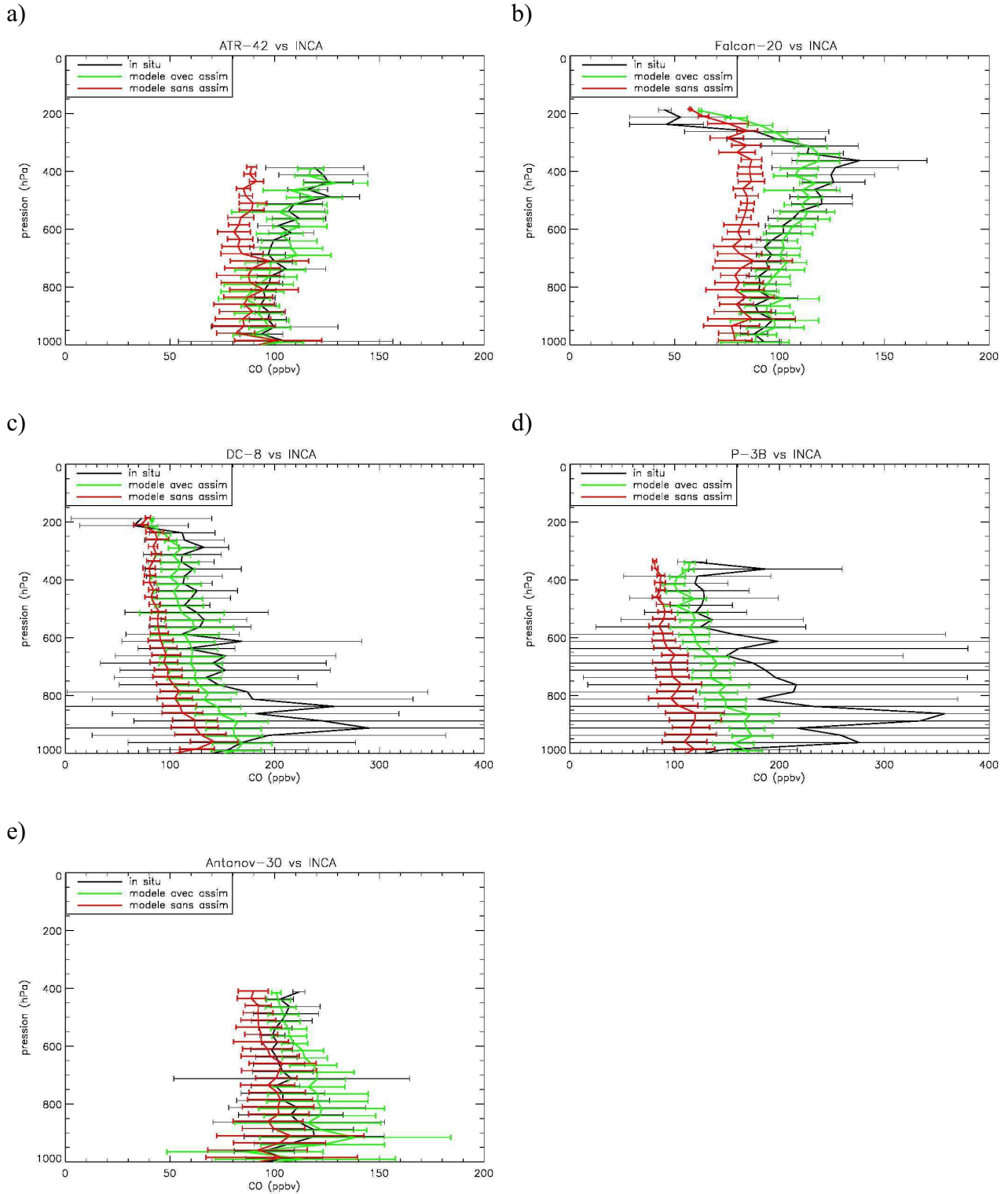
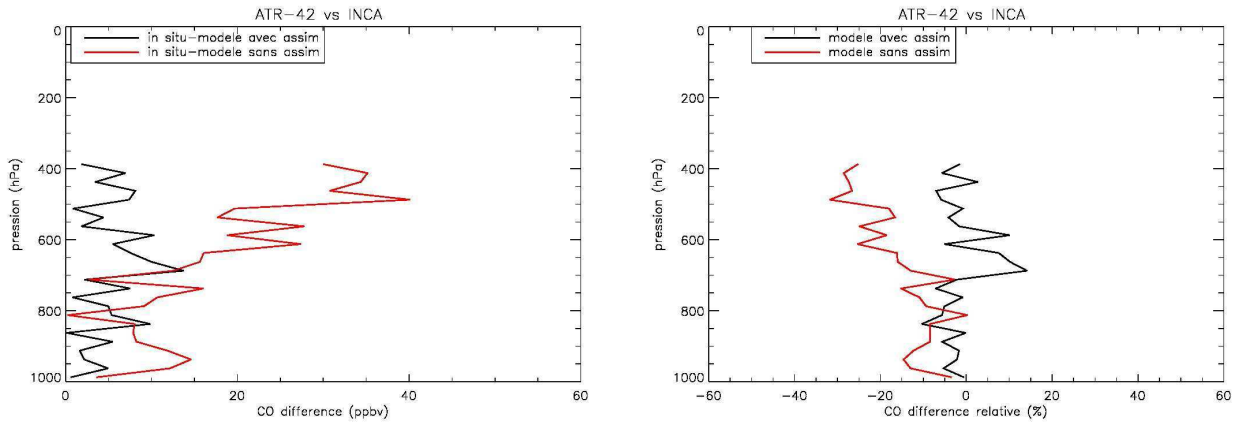
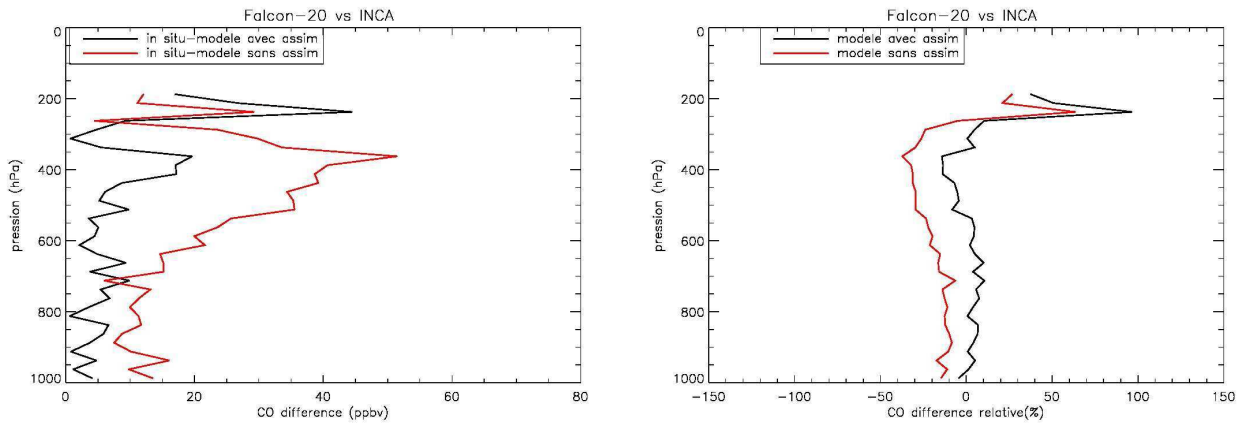


Fig. 5.7 – Profils moyens de CO *in situ* (noir), de LMDz-INCA sans (rouge) et avec assimilation des observations IASI (vert) pour l'ATR-42 (a), le Falcon-20 (b), le DC-8 (c), le P-3B (d) et l'Antonov-30 (e) sur l'ensemble des campagnes été. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types de chaque profil.

a)



b)



c)

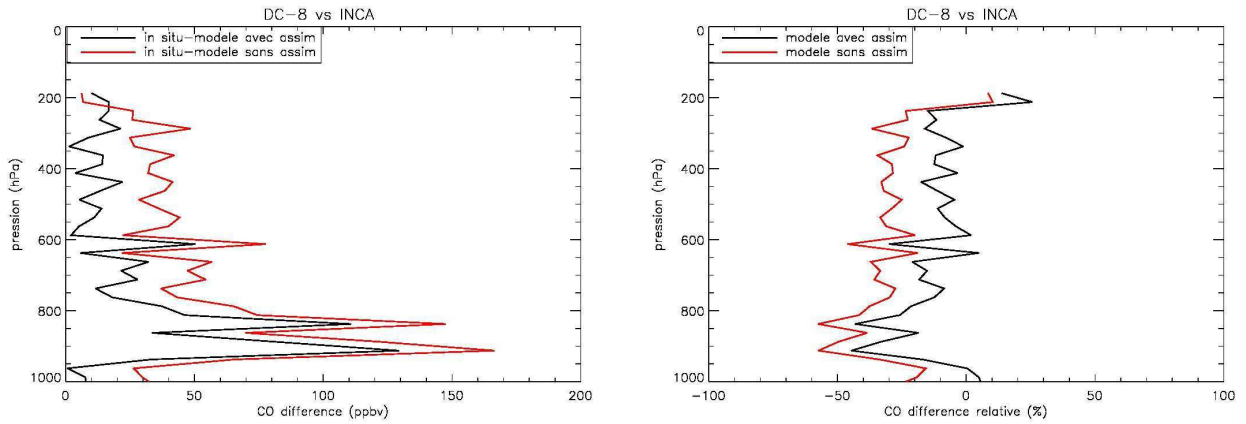
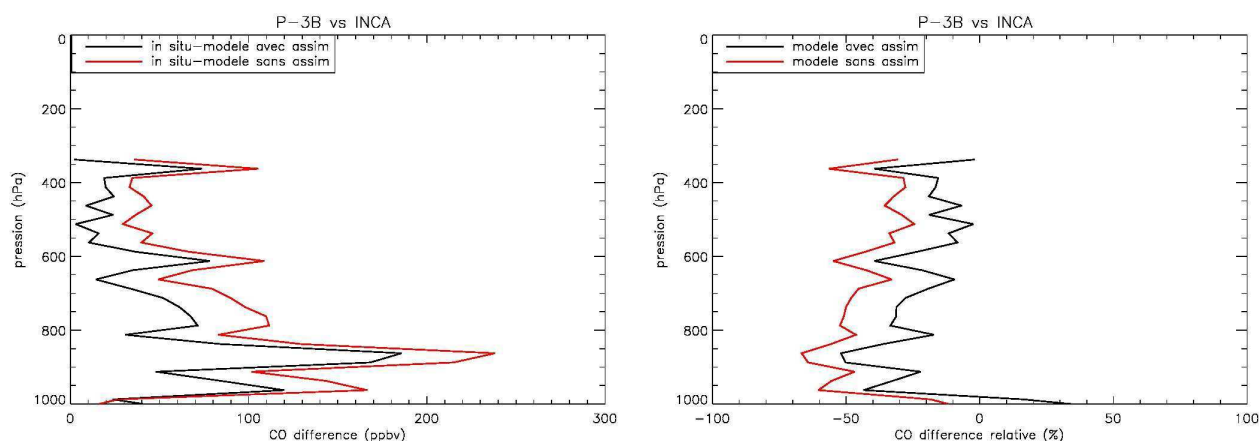
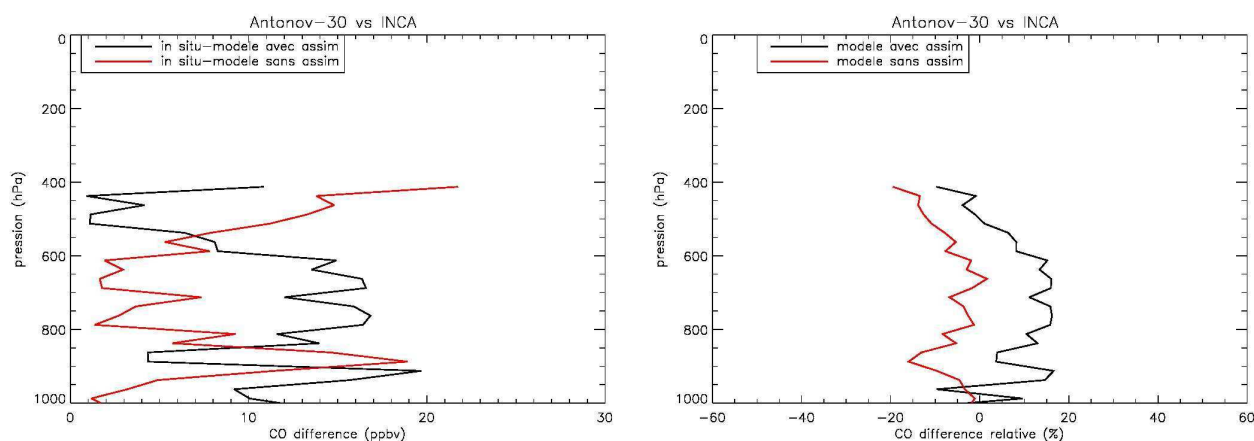


Fig. 5.8 – Différences en valeur absolue (gauche) et différence relative calculée selon :  $[(CO_{\text{modèle}} - CO_{\text{in situ}}) / CO_{\text{in situ}}] \times 100$  (droite), entre les profils moyens de CO *in situ* et ceux du modèle avec assimilation (noir) et sans assimilation (rouge) pour l'ATR-42 (a), le Falcon-20 (b), le DC-8 (c) sur l'ensemble des campagnes été.

d)



e)



Suite de la figure 5.8 pour le P-3B (d) et l'Antonov-30 (e).

Dans le cas des vols sibériens (figures 5.7e et 5.8e), le profil de CO assimilé est pratiquement toujours supérieur au profil *in situ*, qui lui est supérieur au profil sans assimilation. Cette hausse des valeurs de CO avec l'assimilation ne traduit pas une amélioration systématique de l'accord avec le profil *in situ* puisque entre 600 et 800 hPa la différence avec la simulation utilisant l'assimilation est parfois le double que celle n'utilisant pas l'assimilation (18 ppbv au maximum au lieu de moins de 9 ppbv). Le bon accord du modèle sans assimilation avec les mesures dans cet intervalle est peut-être synonyme de la bonne modélisation de l'injection des concentrations de CO au-dessus de la Sibérie. Aux altitudes supérieures, la différence avec les mesures est parfois presque nulle en assimilant les observations IASI. A des pressions inférieures à 500 hPa, la sensibilité de IASI est maximale et améliore l'accord avec les mesures. On peut aussi ajouter que la différence de forme des profils des simulations avec et sans assimilation avec celui des observations peut s'expliquer par le peu de mesures proportionnellement à la grande zone géographique couverte (cf. figure 4.4).



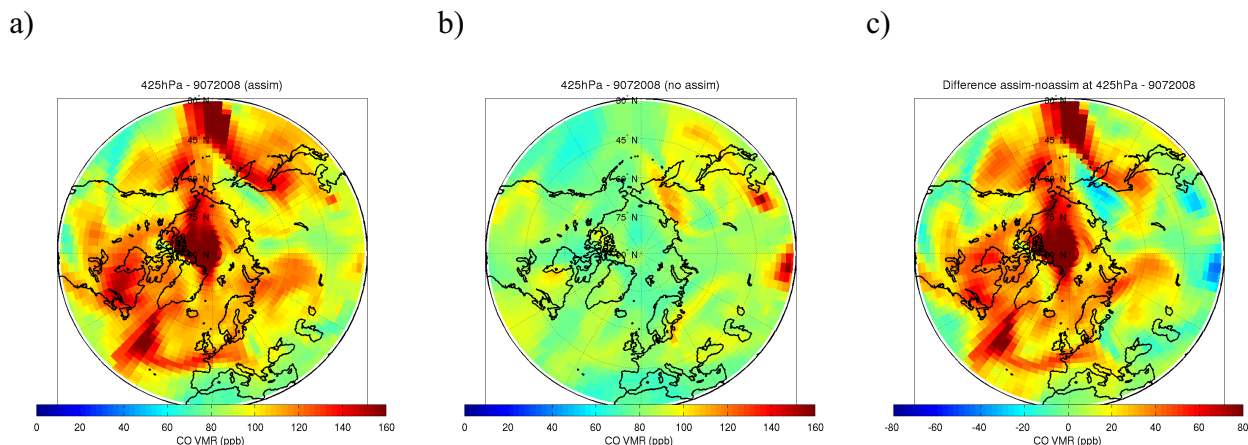


Fig. 5.9 – Cartes de rapport de mélange de CO du 9 juillet au niveau 425 hPa pour les simulations avec assimilation (a), sans assimilation (b) et leur différence (c).

En gardant en mémoire que la zone couverte par l'Antonov-30 est très vaste, les émissions au-dessus de la Sibérie semblent cohérentes avec les mesures *in situ* puisque la différence entre les versions avec et sans assimilation est inférieure à 20% (figure 5.10b). Ce n'est pas le cas des émissions au Canada (figure 5.10b) ou du transport du CO au-dessus du Pacifique et de l'Atlantique (figure 5.10c). On constate aussi qu'au-dessus de la glace au Pôle (figure 5.10a), le modèle sans assimilation prévoit plus de CO (55%) (figure 5.10b), alors que dans la troposphère libre, avec l'assimilation, la simulation du modèle prévoit 50% de CO en plus que celle sans assimilation (figure 5.10c).

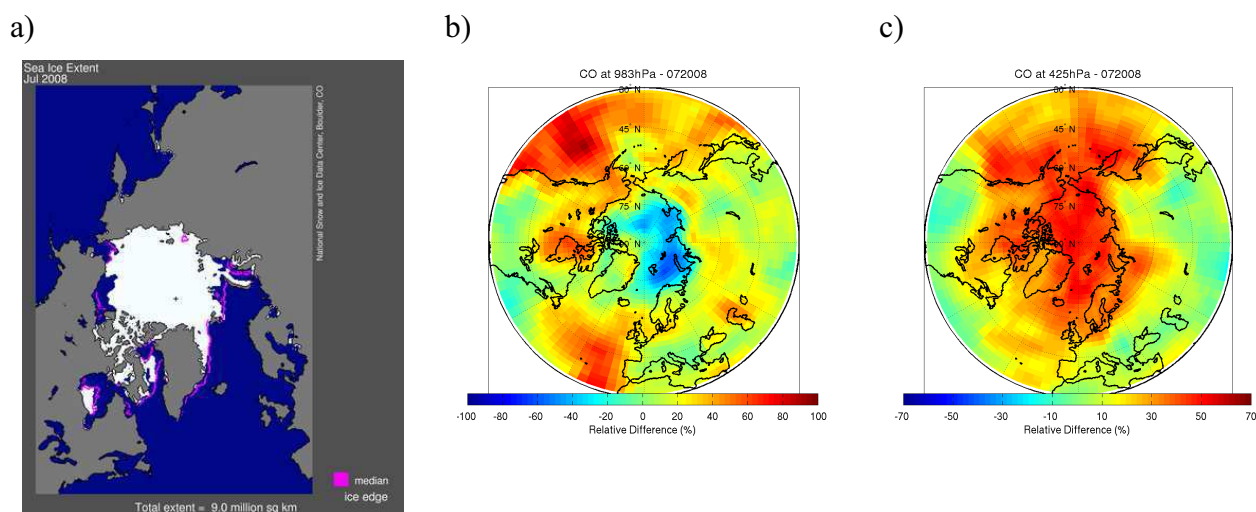


Fig. 5.10 – Carte de l'étendue de la surface de glace de mer en Arctique pour juillet 2008 (source NSIDC : [http://nsidc.org/cgi-bin/bist/bist.pl?config=seaiice\\_index&submit=Go!](http://nsidc.org/cgi-bin/bist/bist.pl?config=seaiice_index&submit=Go!)) (a). Cartes de différence relative de CO pour juillet 2008 aux niveaux 983 hPa (b) et 425 hPa (c) du modèle. La différence relative est calculée de la façon suivante :  $[(CO_{\text{assim}} - CO_{\text{noassim}}) / CO_{\text{noassim}}] \times 100$ .

Afin de mieux comprendre et analyser ces différences, j'ai choisi de me focaliser sur quatre cas d'études en juillet 2008 parmi les 79 vols effectués durant POLARCAT-été.

### Cas en Sibérie le 8 juillet

Lors du vol du 8 juillet durant la campagne YAK-AEROSIB, l'Antonov-30 effectua de nombreuses variations d'altitude (figure 5.11), explorant ainsi plusieurs couches de masses d'air, traversant donc différents niveaux verticaux de LMDz-INCA et différentes couches de sensibilité verticale IASI. Le niveau de fond de CO du modèle se situe légèrement sous le niveau *in situ*, au début et à la fin du vol. En général, les valeurs de CO du modèle sans assimilation coïncident bien avec celles mesurées durant le vol. L'assimilation permet un meilleur accord au début du vol. Lors de la première descente de l'avion après 03.00 UTC jusqu'à 850 hPa on note un meilleur accord entre la simulation assimilée et l'*in situ*.

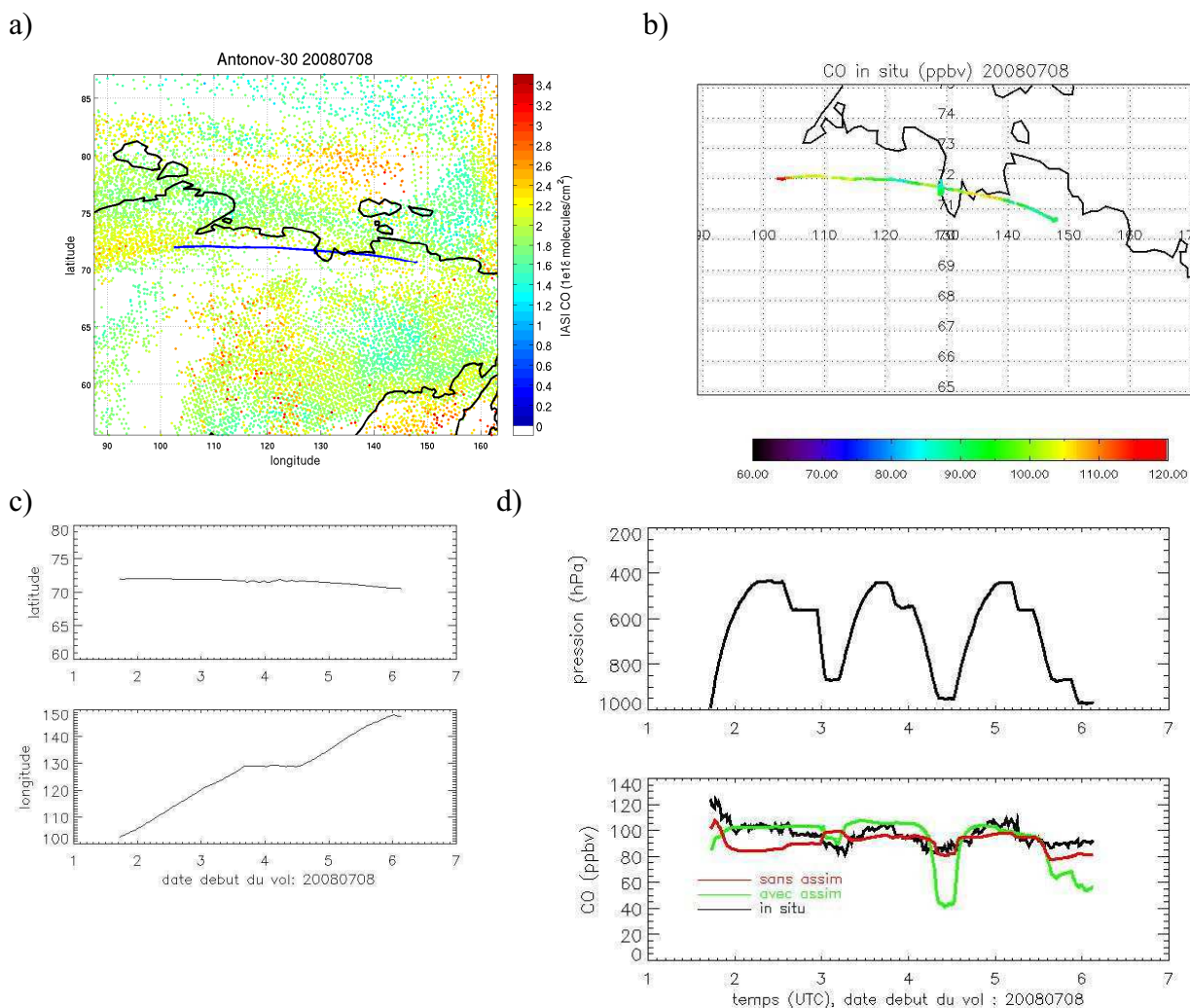


Fig. 5.11 – Carte des colonnes totales IASI utilisées pour l'assimilation avec la trace du vol en bleue de l'Antonov-30 le 8 juillet au-dessus de la Sibérie (a) et carte du rapport de mélange de CO mesuré lors du vol (b). Variation de la latitude et de la longitude le long du vol (c) et variation de la pression le long du vol (haut), proportionnelle à l'altitude et évolution du rapport de mélange CO *in situ* le long du vol (noir), du modèle avec assimilation (vert) et sans assimilation (rouge) (bas) (d).

La figure 5.12, représente une coupe latitudinale de CO modélisée par LMDz-INCA à la longitude de l'Antonov-30 à 03:00 UTC. Autour de la position de l'avion (850 hPa, 71°N-122°E) on note un bon accord entre les deux simulations. Cependant on constate que le vol se situe à la limite d'une zone à fort gradient de CO. Il y a notamment une disparité avec l'assimilation dans la zone des 55°N-70°N où de plus fortes concentrations de CO sont distribuées dans le modèle sans



l'assimilation. Dans la bande 75°N-85°N, l'assimilation présente de plus fortes signatures de CO entre 250 et 600 hPa et entre 250 et 700 hPa entre 75°N-90°N et des contributions moindres pour les pressions plus importantes. Ces différences dans la distribution du CO entre la troposphère libre et proche de la surface près du Pôle (latitude > 75°N), sont clairement liées à une différence de fonction de lissage IASI (figure 5.13) vue qu'un filtre sur l'émissivité a été effectué sur les données IASI. Cette perte de sensibilité près de la surface se remarque notamment au-dessus des surfaces enneigées ou de la banquise (Pommier et al., 2010).

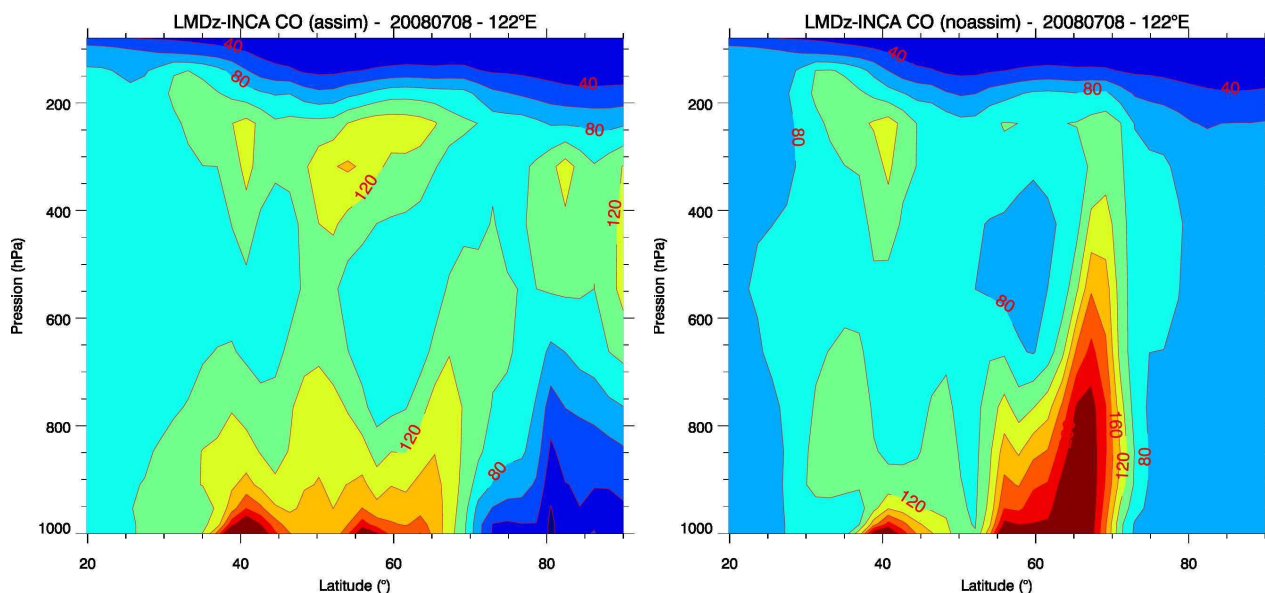


Fig. 5.12 – Coupe latitudinale de CO entre 20°N et 90°N à 122°E pour le 8 juillet, pour les versions du modèle avec assimilation (gauche) et sans assimilation (droite).

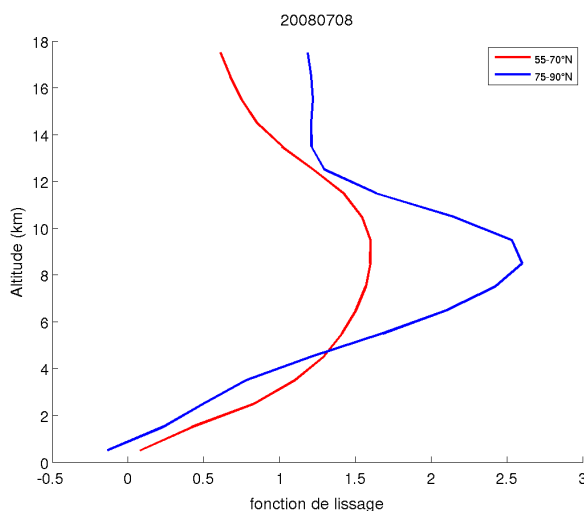


Fig. 5.13 – Fonctions de lissage pour les colonnes totales de CO IASI utilisées dans l'assimilation pour le 8 juillet entre 121°E-123°E. La courbe rouge représente la fonction de lissage dans la bande 55°N-70°N et la courbe bleue pour la bande 75°N-90°N.

La fonction de lissage IASI caractérise la distribution des concentrations de CO sur la verticale dans la zone de sensibilité maximale. Les valeurs négatives de la fonction de lissage près

de la surface (bande 75°N-90°N - figure 5.13) provoquent probablement la présence de faibles concentrations près de la surface et inversement les fortes valeurs dans la troposphère libre entraînent la présence de concentrations élevées.

Lors de la deuxième descente de l'avion à 04:30 UTC, on note une forte différence entre les simulations avec et sans assimilation. L'assimilation dégrade l'accord avec les mesures *in situ*. Cette fois, proche du sol, à cette latitude (950hPa, 72°N), la version du modèle avec assimilation présente de faibles concentrations de CO (moins de 60 ppbv) alors que le modèle seul prévoit 80 ppbv (figure 5.14). Ceci est encore lié à l'intégration sur la verticale de la distribution de CO par IASI et caractérisée par les fonctions de lissage IASI, provoquant une différence entre sa zone de sensibilité maximale (la troposphère libre) et la zone où sa sensibilité est limitée (surface) (figure 5.15).

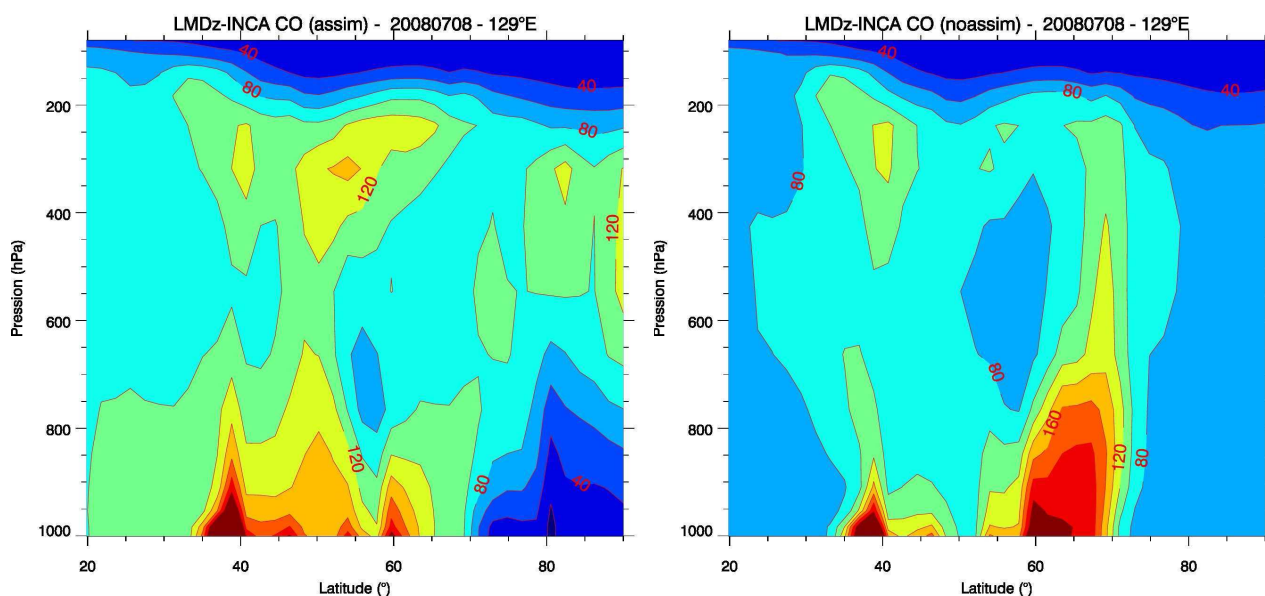


Fig. 5.14 – Coupe latitudinale de CO entre 20°N et 90°N à 129°E pour le 8 juillet, pour les simulations avec assimilation (gauche) et sans assimilation (droite).

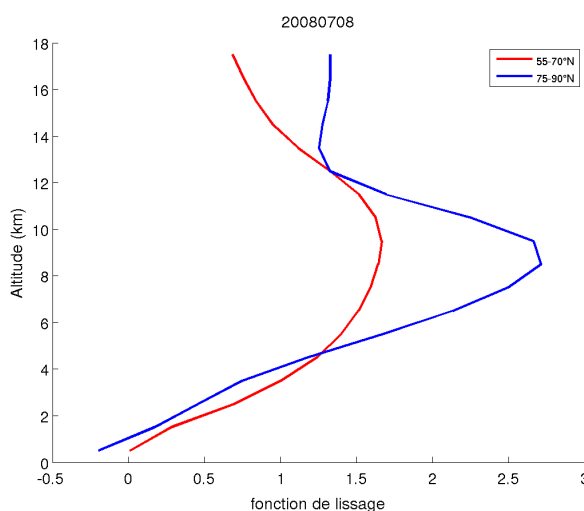


Fig. 5.15 – Fonctions de lissage pour les colonnes totales de CO IASI utilisées dans l'assimilation pour le 8 juillet entre 129°E-130°E. La courbe rouge représente la fonction de lissage dans la bande 55°N-70°N et la courbe bleue pour la bande 75°N-90°N.

De fortes quantités de CO sont distribuées entre 60°N-70°N jusqu'à 700 hPa, et 35°N-40°N jusqu'à 900 hPa sans assimilation. Alors que dans la simulation avec assimilation, les concentrations sont plus confinées en hauteur (jusqu'à 800 hPa), les deux cellules d'émissions sont plus diffuses et ne forment qu'une seule région d'émission qui va du Nord de la Chine au Sud de la Sibérie (entre 35°N et 65°N).

Comme pour la région à 129°E, lors de l'atterrissage de l'avion, le vol a traversé une région de fort gradient de CO sur les latitudes (figure 5.16). Dans la zone de l'atterrissage (148°E, 70°N), l'avion a traversé une zone de faible signature de CO simulée par LMDz-INCA avec l'assimilation, tandis que sans assimilation, la distribution du CO est plus homogène mais ne présente pas de fortes signatures. De fortes quantités de CO sont prévues vers 40°N dans la simulation avec assimilation et une forte correction de sa distribution est notée à des pressions entre 300 et 600 hPa dans la bande de latitudes 50°N-60°N.

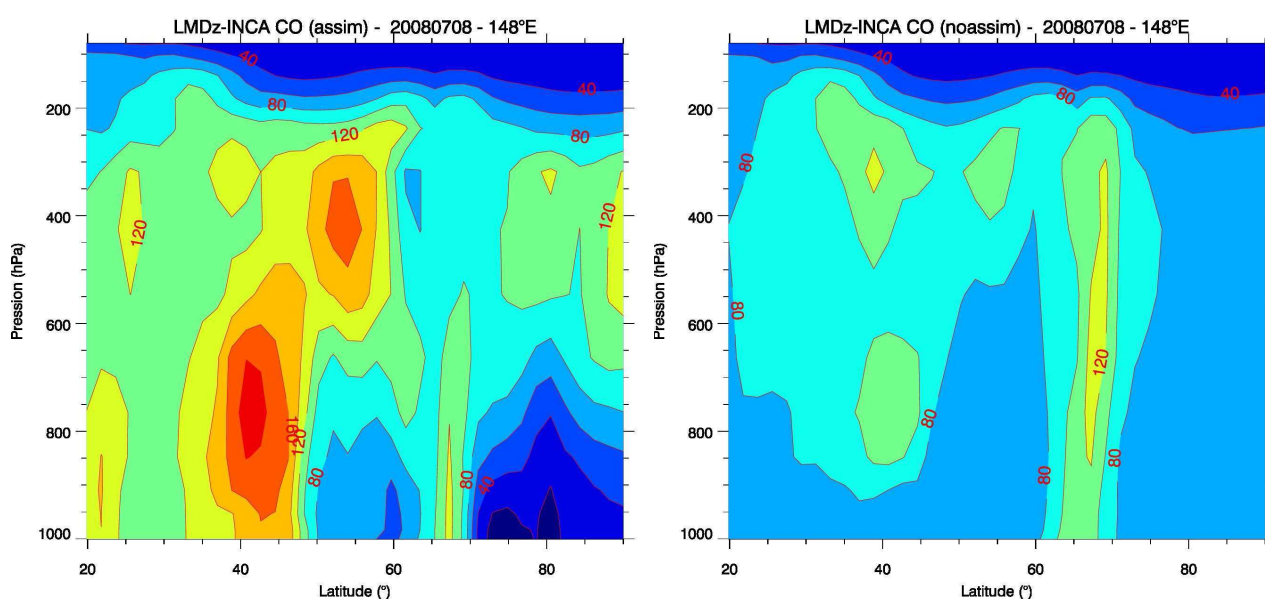


Fig. 5.16 – Coupe latitudinale de CO entre 20°N et 90°N à 148°E pour le 8 juillet, pour la simulation avec assimilation (gauche) et sans assimilation (droite).

Dans ces trois cas, l'assimilation des données IASI près du Pôle engendre des concentrations élevées de CO dans la troposphère libre et dégrade le signal près de la surface. Ces faibles concentrations près de la surface sont probablement liées aux valeurs négatives des fonctions de lissage aux basses altitudes.

### *Cas en Sibérie le 21 juillet*

Le 21 juillet, l'Antonov-30 a effectué le même type de vol que précédemment et n'a mesuré que du niveau de fond en CO. Malgré de plus fortes concentrations avec la version assimilée (figure 5.17), on ne retrouve pas les mêmes biais que dans le cas du 8 juillet. Les plus fortes concentrations de CO avec la procédure d'assimilation à ces niveaux de pression sont en accord avec ce qui avait été observé avec les profils de la figure 5.7e.

En prenant l'exemple du passage à basse altitude vers 09:00 UTC (figure 5.17), qui se situe à 100°E-60°N, on remarque la présence d'une même structure mais d'amplitude différente, de l'ordre de 120 ppbv pour la version avec assimilation et de 100 ppbv sans assimilation (figure 5.18).

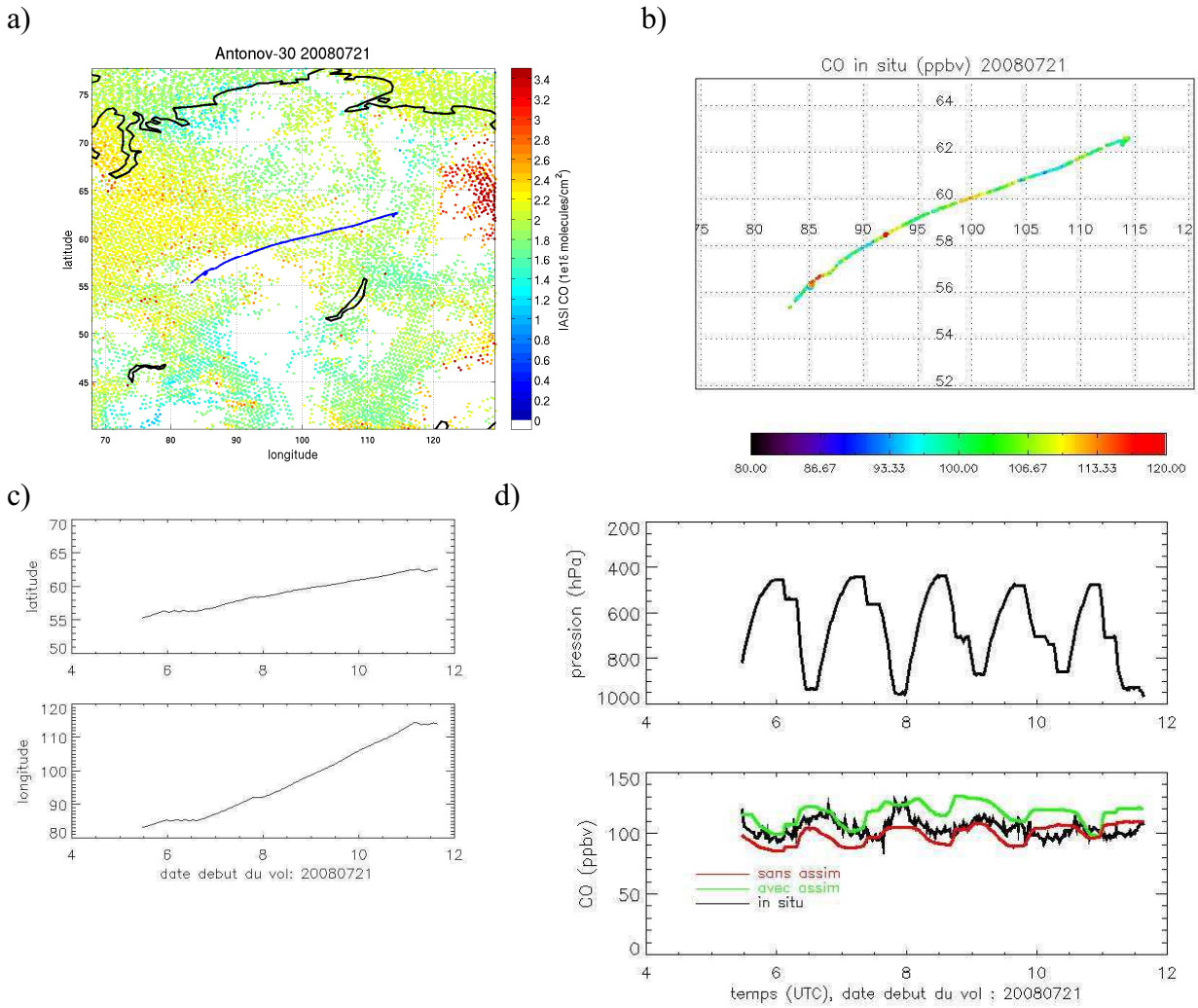


Fig. 5.17 – Carte des colonnes totales IASI utilisées pour l’assimilation avec la trace du vol en bleue de l’Antonov-30 le 21 juillet au-dessus de la Sibérie (a) et carte du rapport de mélange de CO mesuré lors du vol (b). Variation de la latitude et de la longitude le long du vol (c) et variation de la pression le long du vol (haut), proportionnelle à l’altitude et évolution du rapport de mélange CO *in situ* le long du vol (noir), du modèle avec assimilation (vert) et sans assimilation (rouge) (bas) (d).

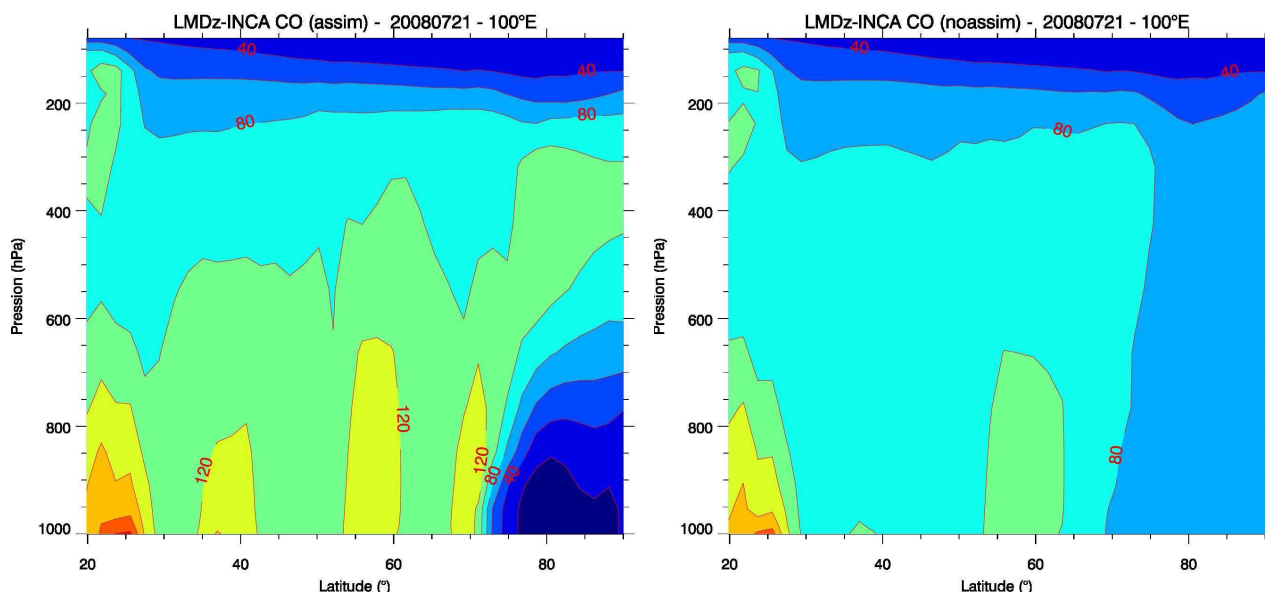


Fig. 5.18 – Coupe latitudinale de CO entre 20°N et 90°N à 100°E pour le 21 juillet, pour les simulations avec assimilation (gauche) et sans assimilation (droite).

La fonction de lissage moyenne IASI dans cette région présente moins de sensibilité entre 6 et 12 km par rapport à la zone de vol du 8 juillet (figure 5.19). Durant ce vol IASI apporte moins d'information dans la troposphère libre, ce qui explique la faible différence entre les structures des simulations avec et sans assimilation du modèle à ces altitudes. Dans les basses couches, la fonction de lissage moyenne pour le 21 juillet sous les 4 km, présente légèrement plus d'information que celle de l'intervalle 75°N-90°N du 8 juillet (figure 5.15) ce qui explique l'absence d'un biais trop important (moins de 20 ppbv) dans le CO assimilé lors de la descente de l'avion. Mais la sensibilité au sol est insuffisante et provoque une dégradation des signatures de CO de la simulation assimilée près de la surface (figure 5.18).

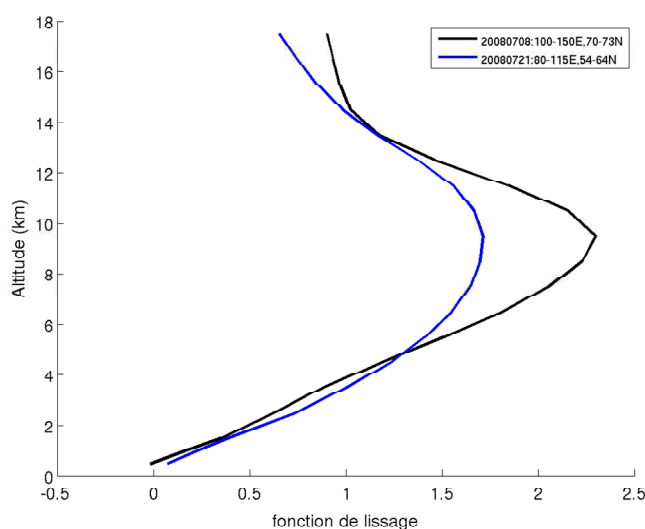


Fig. 5.19 – Fonctions de lissage pour les colonnes totales de CO IASI dans la zone du vol du 8 juillet (noir) et du 21 juillet (bleu).



### Cas au Canada le 5 juillet

Ce vol du DC-8 au-dessus de la région du Saskatchewan (Canada) avait pour but d'échantillonner des panaches de feux de forêts. Un de ces panaches, avec des valeurs de rapports de mélange CO de plus de 350 ppbv (figure 5.20), a été mesuré près de la base de départ de l'avion, Cold Lake.

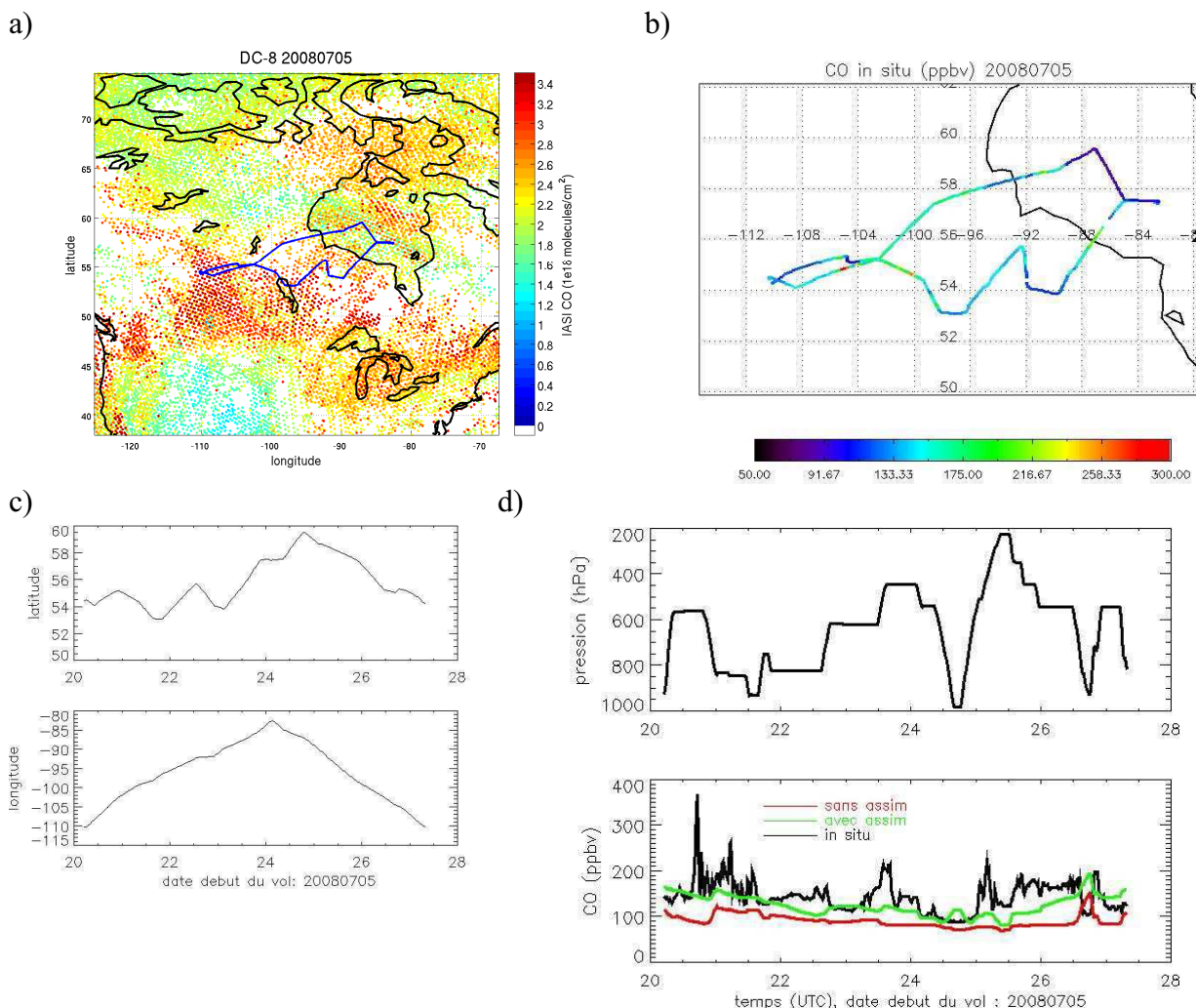


Fig. 5.20 – Carte des colonnes totales IASI utilisées pour l'assimilation avec la trace du vol en bleue du DC-8 le 5 juillet au-dessus du Canada (a) et carte du rapport de mélange de CO mesuré lors du vol (b). Variation de la latitude et de la longitude le long du vol (c) et variation de la pression le long du vol (haut), proportionnelle à l'altitude et évolution du rapport de mélange CO *in situ* le long du vol (noir), du modèle avec assimilation (vert) et sans assimilation (rouge) (bas) (d).

Cependant que ce soit avec ou sans l'assimilation, cette forte signature n'est pas restituée par le modèle. La simulation utilisant l'assimilation prévoit plus de CO dans la bande 45°N-60°N et la distribue plus haut dans la troposphère que la simulation sans assimilation. La figure 5.21 montre qu'à la position de l'avion ( $P \sim 550$  hPa, 50°N-105°O), la simulation assimilée n'arrive pas à modéliser des quantités aussi importantes que celles mesurées *in situ*.

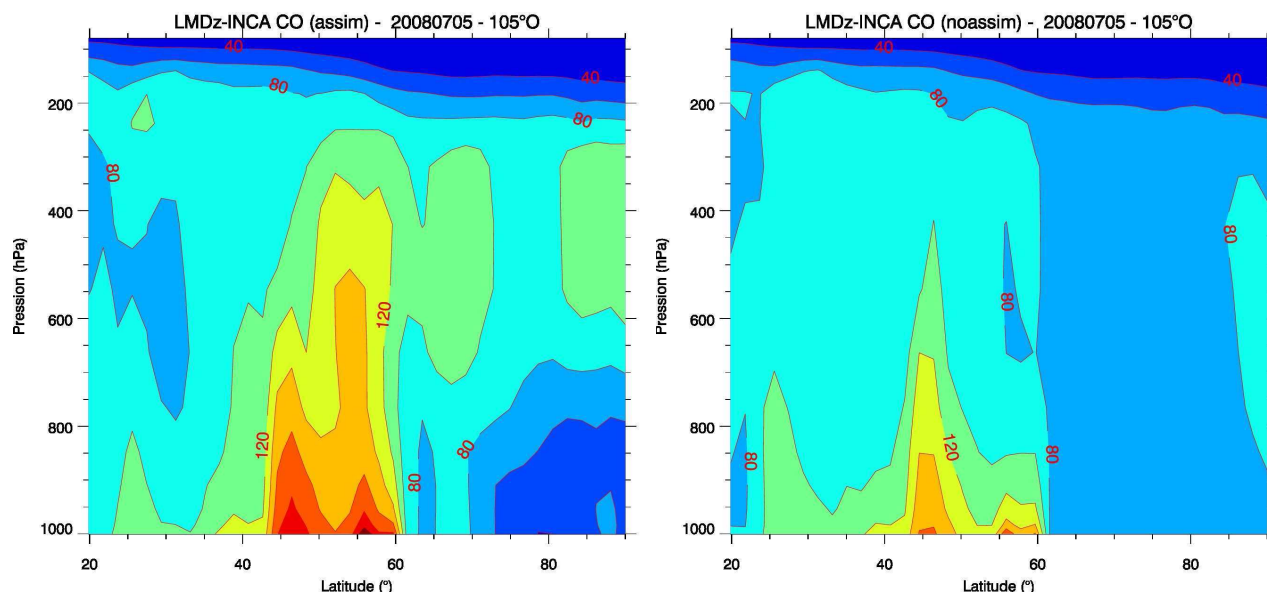


Fig. 5.21 – Coupe latitudinale de CO entre 20°N et 90°N à 105°O pour le 5 juillet, pour les versions du modèle avec assimilation (gauche) et sans assimilation (droite).

Les deux autres pics de CO vers 23:30 UTC et 25:00 UTC (01:00 UTC J+1) ne sont pas restitués avec l'assimilation, respectivement à cause du manque de données IASI dans la zone due à la présence de nombreux nuages (cf. image MODIS du site de la NASA : <http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/realtime/single.php?T081871640>) et ainsi réduisant la variabilité de CO dans les super-observations; ainsi qu'à des sensibilités verticales limitées à ces altitudes (Pommier et al., 2010). En effet le profil mesuré à 25:00 UTC a été effectué dans la Baie d'Hudson (cf. figure 4.12a), au-dessus de la banquise expliquant le manque de résolution verticale de l'instrument IASI dans ce cas.

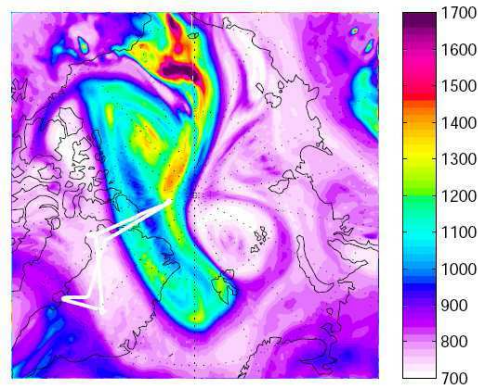
### Cas au Groenland et dans l'Arctique canadien le 9 juillet

Le 9 juillet, l'avion américain DC-8 effectua un vol au dessus du Groenland et de l'Arctique canadien échantillonnant un panache de mélange de feux de biomasse et de pollution anthropique asiatique décrit par FLEXPART (figure 5.22), TOMCAT (Toulouse Off-line Model of Chemistry And Transport) (Sodemann et al., 2010) et observé par IASI (Pommier et al., 2010). L'avion mesura des niveaux de rapport de mélange de CO élevés dans la troposphère libre (figure 5.22). On remarque que l'assimilation des observations de CO de l'instrument IASI améliore nettement l'accord avec les mesures *in situ* (figure 5.23) tout comme peut le faire le modèle TOMCAT (figure 5.22). Cependant la grille du modèle TOMCAT est plus résolue ( $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ ) que celle de LMDz-INCA et les émissions de feux utilisées dans l'étude sont des émissions journalières (créées en fonction des observations MODIS)

Néanmoins, cela montre que les émissions mensuelles de GFEDv2 dans LMDz-INCA n'arrivent pas à reproduire ces fortes signatures de CO de feux de biomasse aux hautes latitudes. Il existe tout de même un décalage au niveau des pics de CO entre les observations et la simulation avec assimilation. Le modèle présente une période d'adaptation pour la restitution des fortes variations du CO. La forte concentration puis diminution de CO à 16:30 UTC ne se retrouve dans le modèle qu'entre 16:30 UTC et 17:00 UTC. La simulation avec assimilation est aussi en meilleur accord pour le niveau de fond au début du vol (entre 12:00 UTC et 15:00 UTC) et décrit légèrement la diminution du CO corrélée à une intrusion stratosphérique entre 15:00 UTC et 15:45 UTC

(Sodemann et al., 2010).

a)



b)

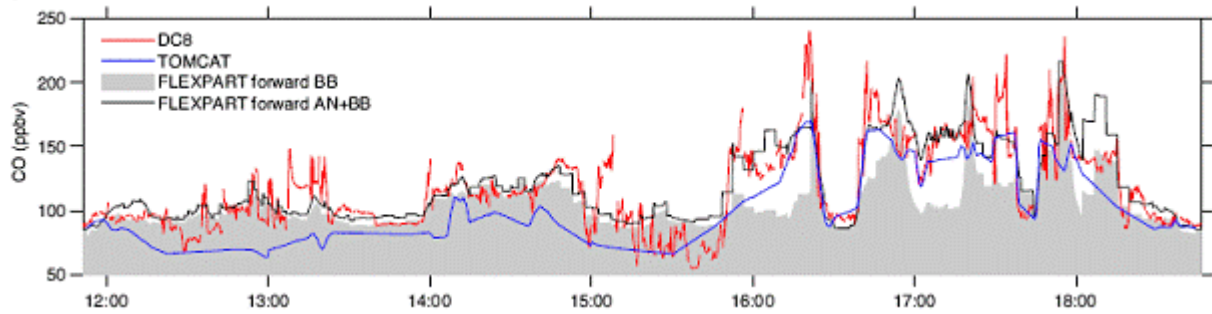


Fig. 5.22 - Carte de colonne totale de CO du modèle FLEXPART (en  $\text{mg.cm}^{-2}$ ) au-dessus du Pôle, le 9 juillet à 15 UTC lors d'un transport de panache asiatique avec la trace du vol du DC-8 (trait blanc) (a). Rapports de mélange de CO mesurés par le DC-8 (courbe rouge), modélisés par FLEXPART-feux de biomasse (structure grise), par FLEXPART-anthropique (courbe noire) et par TOMCAT (courbe bleue) en ppbv, le long du vol (b) d'après Sodemann et al. (2010).



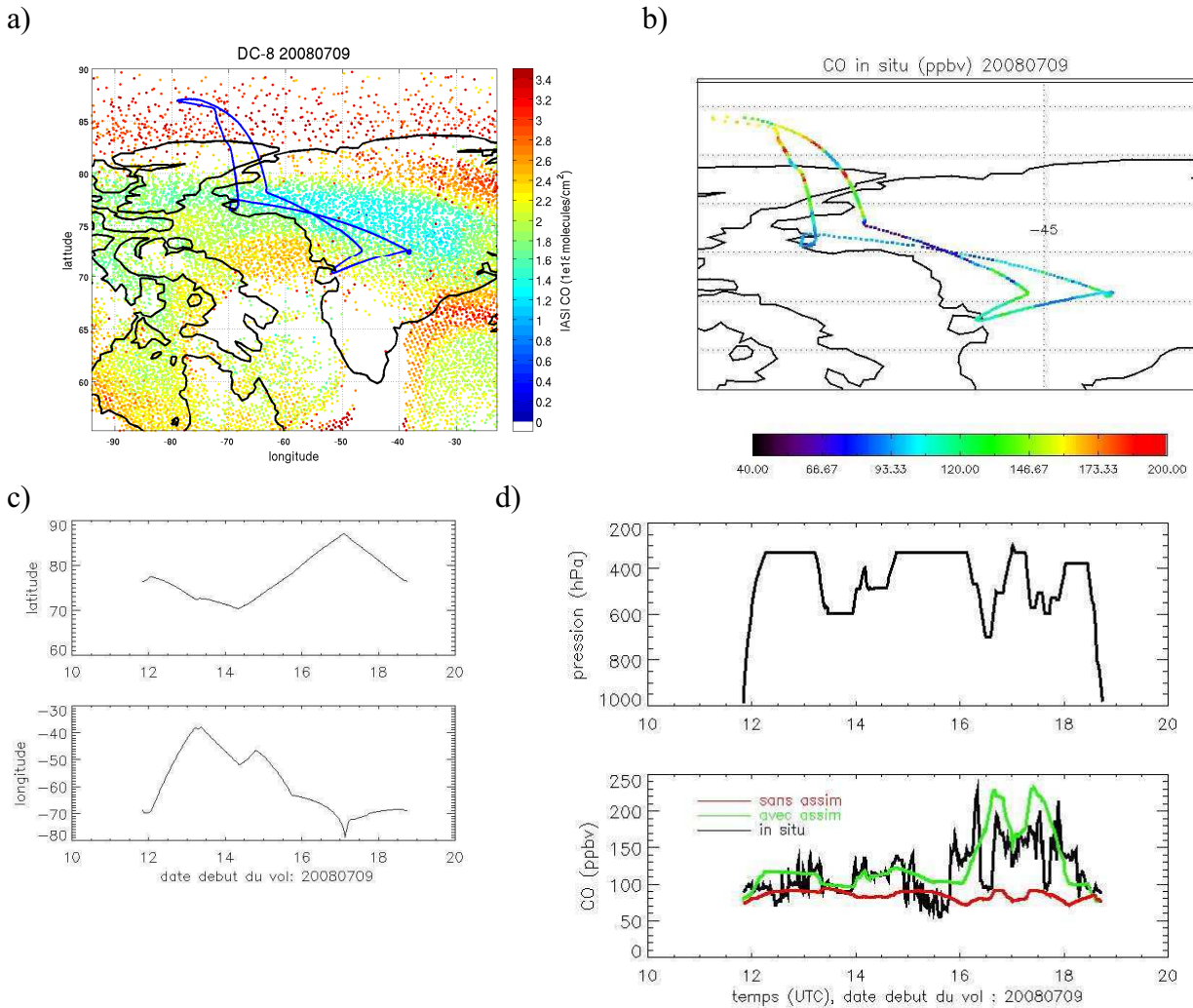


Fig. 5.23 – Carte des colonnes totales IASI utilisées pour l’assimilation avec la trace du vol en bleue du DC-8 le 9 juillet au-dessus du Groenland et de l’Arctique canadien (a) et carte du rapport de mélange de CO mesuré lors du vol (b). Variation de la latitude et de la longitude le long du vol (c) et variation de la pression le long du vol (haut), proportionnelle à l’altitude et évolution du rapport de mélange CO *in situ* le long du vol (noir), du modèle avec assimilation (vert) et sans assimilation (rouge) (bas) (d).

## Résumé

A travers ces quatre exemples, on peut constater que l’assimilation des données quotidiennes IASI permet souvent une meilleure simulation des panaches de pollution aux hautes latitudes et des niveaux de fond de CO dans la moyenne troposphère, tandis que le modèle sans assimilation est souvent en meilleur accord avec les mesures *in situ* dans les basses couches. Ces différences dans les basses couches se remarquent plus généralement au-dessus de la neige ou de la banquise (Pommier et al., 2010) provoquant ainsi une forte différence de la distribution de CO entre la surface et la troposphère libre, où IASI présente une sensibilité verticale maximale.

On a aussi pu constater qu’à travers une comparaison avec l’ensemble des avions que l’assimilation modifie et généralement améliore le profil de CO du modèle dans la troposphère moyenne mais son action est plus limitée près de la surface entre 800 et 1000 hPa.

Mais malgré l'assimilation, il reste difficile de bien reproduire les fortes signatures de CO directement au-dessus des zones d'émissions. La partie suivante de ce Chapitre va permettre d'analyser si le manque de prévision de pics régionaux de CO dans le modèle peut aussi être dû au choix de l'inventaire d'émissions.

## 5.3 Evaluation de la distribution des espèces chimiques dans le modèle

Dans la section qui précède nous avons identifié une différence importante dans le transport de CO vers le pôle, quand on compare les simulations avec et sans assimilation. Cette différence est peut-être due à un manque d'émission de CO dans les régions sources dans LMDz-INCA. Cette partie s'intéresse plus particulièrement aux émissions des incendies de forêts boréales vu que les observations effectuées lors du projet POLARCAT se focalisaient principalement sur ces régions.

### 5.3.1 Tests sur les inventaires d'émissions

Pour étudier l'impact de l'utilisation d'un inventaire d'émission différent et comprendre le rôle des feux de biomasse, trois types de simulations sont ici comparées. La simulation présentée précédemment considérée comme celle de référence est nommée schématiquement GFEDv2. On la compare à l'inventaire d'émissions de feux FLAMBE, qui avait été spécialement élaboré par la NASA durant la campagne ARCTAS-B (Fisher et al., 2010) (et qui est ici combiné avec les émissions d'AR5 et de Lathière et al. (2006)). Cet agrégat d'inventaires sera nommé par la suite FLAMBE. Ceci nous permet notamment de voir la différence entre les simulations utilisant la version 2 de l'inventaire de feux GFED et l'inventaire de feux FLAMBE. La simulation de référence est aussi comparée à des simulations utilisant un agrégat d'émissions, combinant celles de GFEDv2, d'AR5 et les émissions de CO obtenues par A. Fortems-Cheiney en utilisant un système d'inversion et les données de l'instrument satellites MOPITT (Fortems-Cheiney et al., 2010) et décrivant les émissions totales de CO. Les émissions liées aux inversions de MOPITT sont basées sur un principe proche de l'assimilation de données (Fortems-Cheiney et al.; et Chevallier et al., 2009). Ce dernier inventaire sera nommé pour plus de lisibilité « Fortems-Cheiney » (figure 5.24). Tous ces inventaires ont été préparés au LSCE. L'inventaire FLAMBE présente des émissions liées aux feux de forêts plus importantes que le GFEDv2 alors que l'inventaire « Fortems-Cheiney » obtenu par les inversions MOPITT correspond à une augmentation du niveau global de CO (figure 5.24). La quantité globale de CO émis pour juillet 2008 est de 83 Tg avec l'inventaire GFEDv2, 199 Tg avec l'inventaire FLAMBE et 116 Tg pour l'inventaire « Fortems-Cheiney ».

La figure 5.25 illustre bien l'augmentation du niveau global du CO avec l'inventaire « Fortems-Cheiney » (biais=  $0.42 \pm 0.19$ ) et que les émissions de FLAMBE sont très élevées par rapport à celles de GFEDv2 (biais=  $0.49 \pm 0.71$ ). L'étude de Fisher et al. (2010) avait déjà montré que l'inventaire FLAMBE surestimait d'un facteur 2 les émissions de CO liées aux feux par rapport aux instruments satellitaires MODIS et GOES (Geostationary Operational Environmental Satellite). Ces concentrations de CO trop importantes dans l'inventaire FLAMBE se remarquent plus facilement avec les cartes de distribution de CO de la figure 5.26.

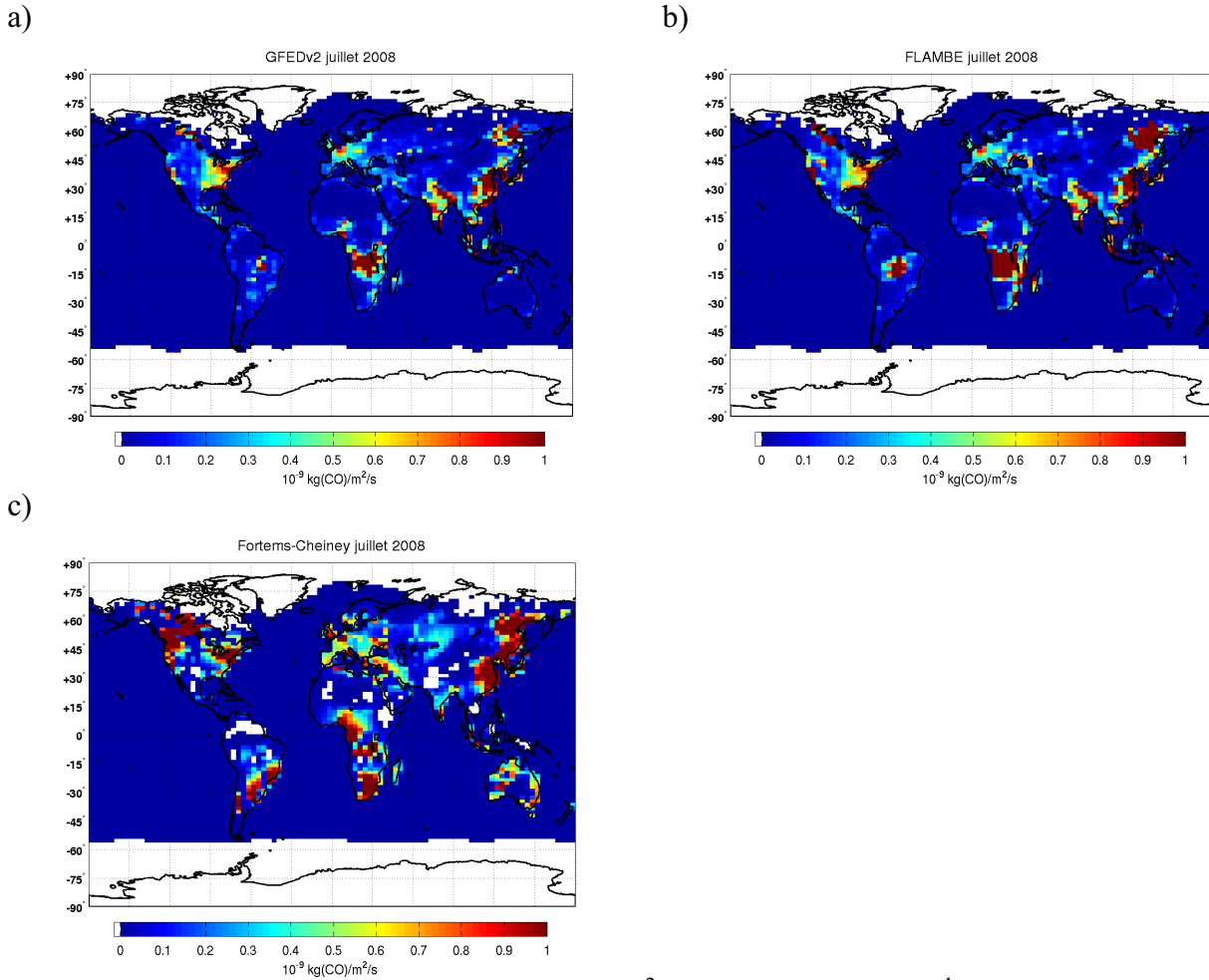


Fig. 5.24 – Flux d'émissions du CO en  $\text{kg(CO)/m}^2/\text{s}$  pour les inventaires<sup>1</sup> GFEDv2 (a), FLAMBE (b) et « Fortems-Cheiney » (c) pour juillet 2008.

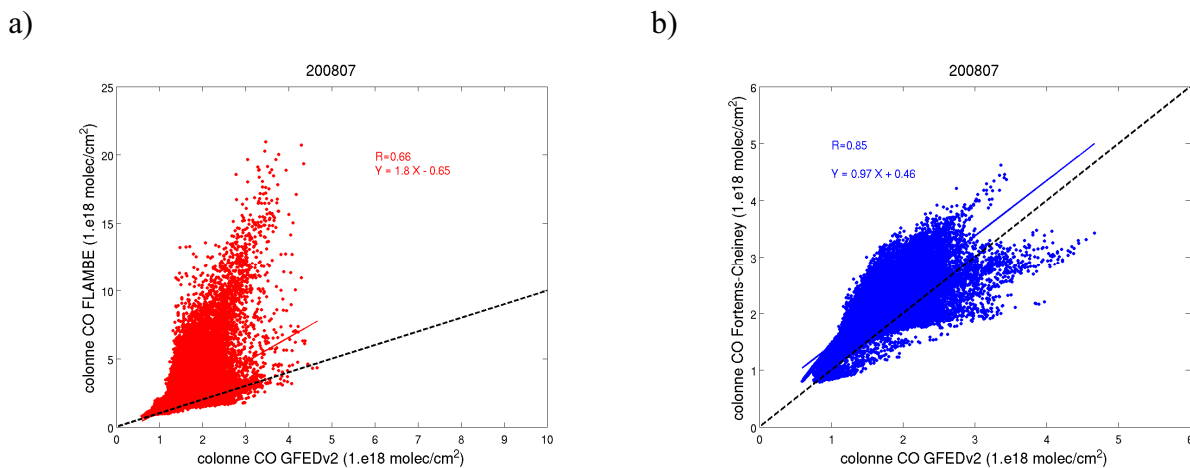
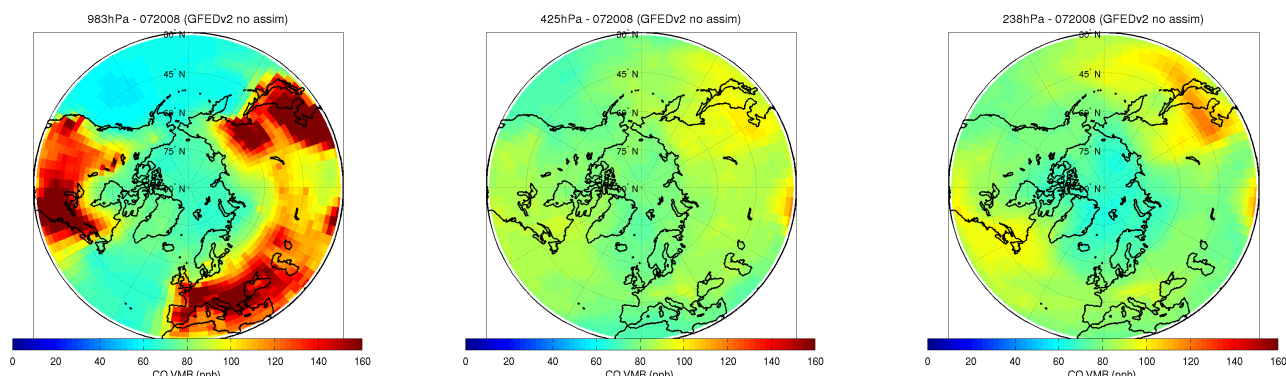


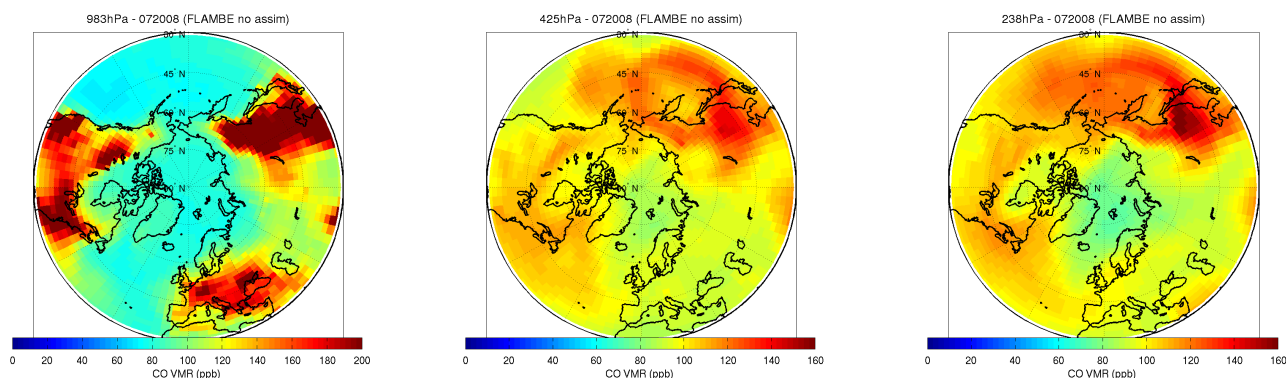
Fig. 5.25 – Corrélation sur l'ensemble du globe des colonnes totales des simulations sans assimilation en juillet 2008 entre FLAMBE et GFEDv2 (a), et « Fortems-Cheiney » et GFEDv2 (b).

<sup>1</sup> Voir texte pour voir les détails des inventaires

a)



b)



c)

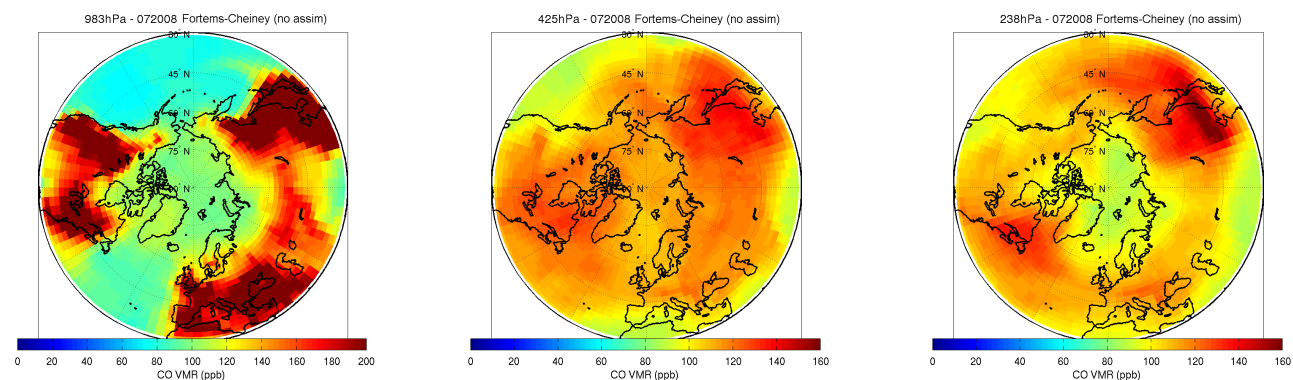


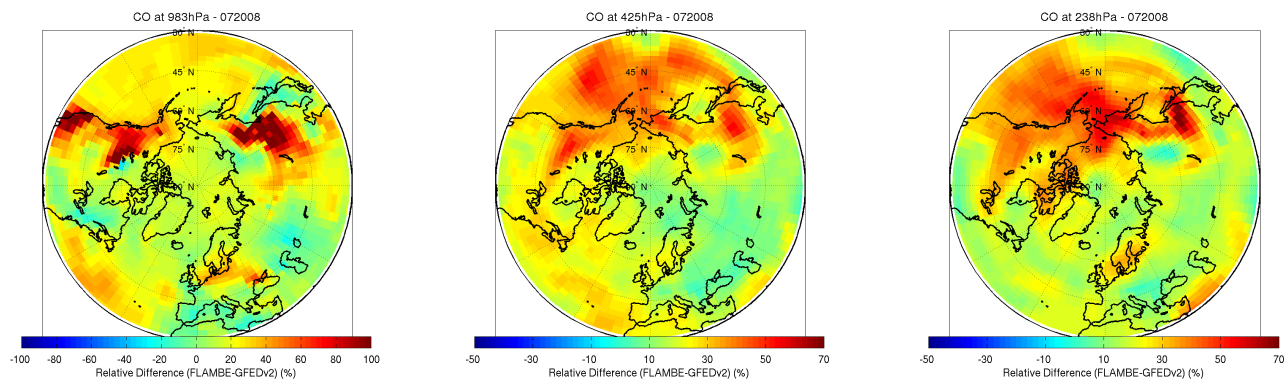
Fig. 5.26 – Cartes de distribution pour les trois simulations de LMDz-INCA sans assimilation à 983 hPa (gauche), 425 hPa (milieu) et 238 hPa (droite) pour juillet 2008. En (a) : la simulation avec l'inventaire GFEDv2. En (b) : la simulation avec l'inventaire FLAMBE. En (c) : la simulation avec l'inventaire « Fortems-Cheiney ».

En émettant plus de CO de biomasse on remarque un transport plus important (40-55%) au-dessus du Pacifique et au Sud du cercle Arctique en provenance de l'Asie (figures 5.27a) aux pressions de la troposphère libre ( $P = 425$  hPa, alt  $\sim 6$  km) et de la haute troposphère ( $P = 238$  hPa, alt  $\sim 10$  km). On note aussi que dans l'inventaire FLAMBE, les feux sont localisés plus à l'Ouest du Canada que dans l'inventaire GFEDv2 (figures 5.26a, 5.26b et 5.27a - gauche).

L'augmentation générale du niveau de CO, avec l'inventaire « Fortems-Cheiney », ne se traduit pas par un transport plus conséquent en CO mais seulement par de fortes concentrations sur tout l'Hémisphère Nord. En effet les figures 5.27b illustrent bien cette augmentation globale du CO dans l'inventaire « Fortems-Cheiney » au-dessus des régions d'émissions, aussi bien anthropiques,

que de feux de biomasse (Amérique du Nord, Asie et Europe). Alors que dans la troposphère libre et dans la haute troposphère, il est difficile d'apercevoir des signatures caractéristiques d'événements de transport.

a)



b)

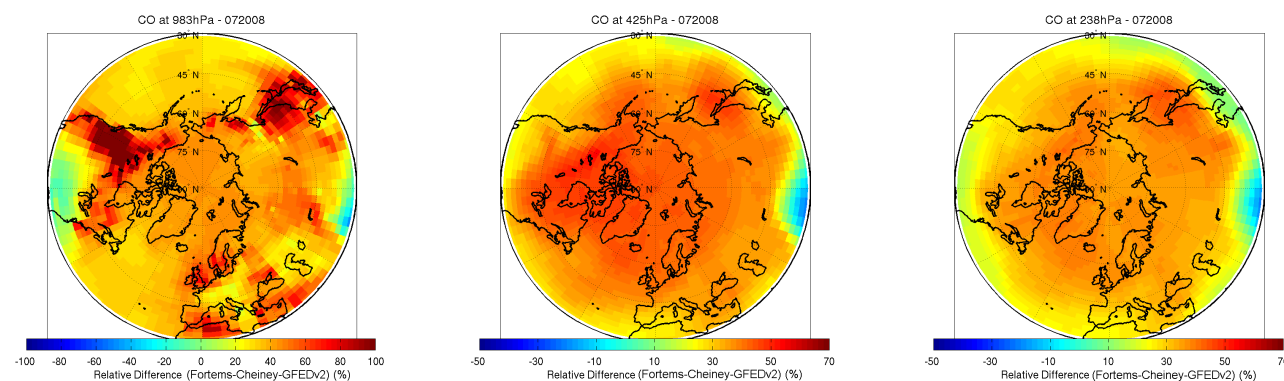


Fig. 5.27 – Cartes de différences relatives pour juillet entre le CO de la simulation utilisant l'inventaire GFEDv2 et celle utilisant FLAMBE (a) et celui de « Fortems-Cheiney » (b) pour les niveaux de pressions 983 hPa (gauche), 425 hPa (milieu) et 238 hPa (droite). La différence relative est calculée de la façon suivante :  $[(CO_{\text{FLAMBE ou FortemsCheiney}} - CO_{\text{GFEDv2}}) / CO_{\text{GFEDv2}}] \times 100$ .

En comparant la simulation sans assimilation utilisant l'inventaire FLAMBE et la simulation avec assimilation utilisant l'inventaire GFEDv2 (figure 5.28), on constate de fortes disparités dans la distribution de CO près de la surface, parfois de plus de 200% avec FLAMBE, en Asie et au-dessus de la banquise (cf. figure 5.10a). La surestimation des émissions asiatiques ( $\sim 50\%$  dans GEOS-Chem) a notamment été noté par Alvarado et al. (2010). On constate aussi que l'inventaire FLAMBE place les feux canadiens une fois encore plus à l'Ouest, cette fois-ci par rapport à l'assimilation. Avec la simulation utilisant l'inventaire FLAMBE, plus de CO est transporté dans la haute troposphère qu'avec la simulation assimilée au-dessus du Pacifique (30% au détroit de Bering) alors que c'est l'inverse en Arctique (Pôle, Nord du Canada et de la Sibérie) dans la troposphère libre (26%). Ainsi les fortes quantités de CO émises par FLAMBE ne sont pas transportées avec la simulation correspondante dans la troposphère libre arctique.

La figure 5.29 reprend les cas du vol du DC-8 les 5 et 9 juillet (cf. figures 5.20 et 5.23) et montre que l'augmentation des émissions de CO de feux de biomasse au-dessus du Canada ne permet pas une meilleure distribution de fortes concentrations dans la troposphère libre (dans le cas du 5 juillet) et aux hautes latitudes (dans le cas du 9 juillet). De plus on constate que le modèle a tendance à garder les émissions près de la surface vu que les plus fortes concentrations de CO modélisées sont rencontrées au début et vers la fin du vol lorsque l'avion est situé à basse altitude



(figure 5.29a). La figure 5.29b indique que les simulations utilisant les inventaires FLAMBE et GFEDv2 sans faire intervenir l'assimilation présentent des résultats similaires aux hautes latitudes.

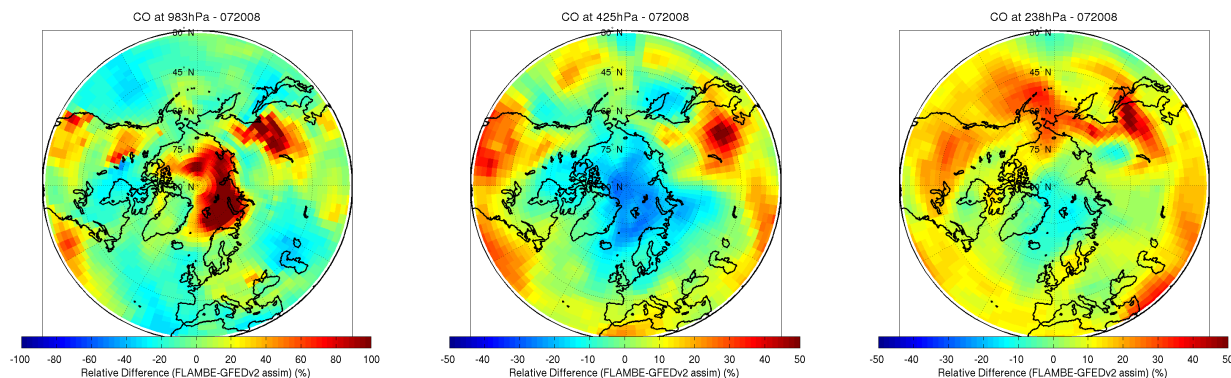


Fig. 5.28 - Cartes de différences relatives pour juillet entre le CO de la simulation avec assimilation utilisant l'inventaire GFEDv2 et celle sans assimilation utilisant FLAMBE pour les niveaux de pressions 983 hPa (gauche), 425 hPa (milieu) et 238 hPa (droite). La différence relative est calculée de la façon suivante :  $[(CO_{noassim\ FLAMBE} - CO_{assim\ GFEDv2}) / CO_{assim\ GFEDv2}] \times 100$ .

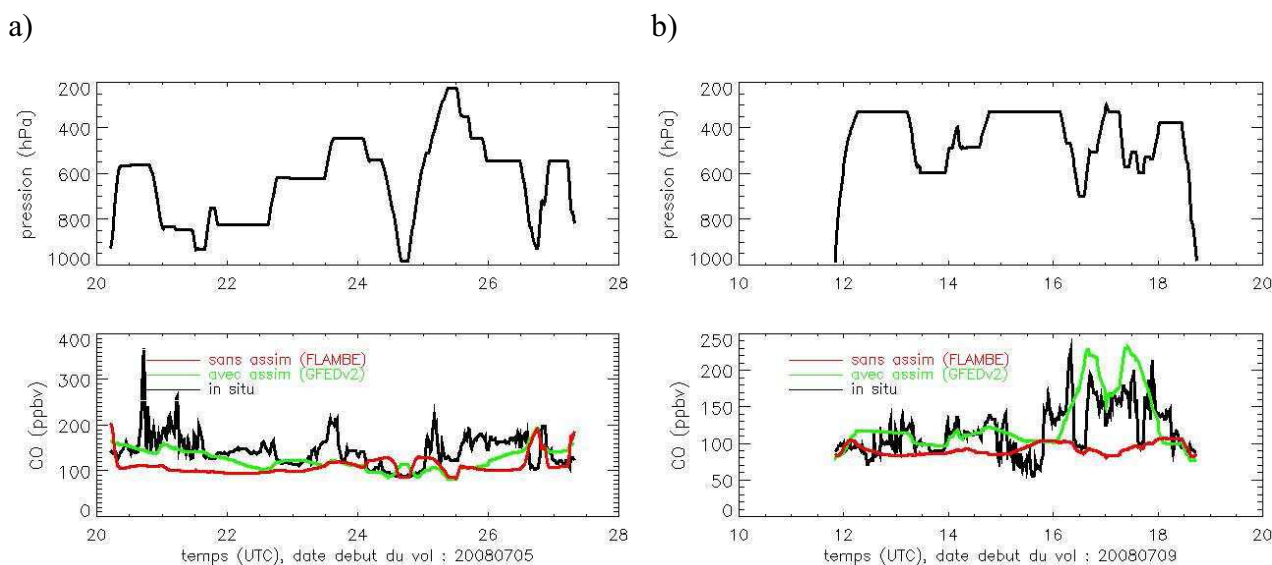


Fig. 5.29 - Haut : Variation de la pression le long des vols du DC-8 le 5 (a) et 9 juillet (b). Bas : Variation du CO *in situ* (noir), du CO du modèle avec assimilation utilisant l'inventaire GFEDv2 (vert) et sans assimilation utilisant l'inventaire FLAMBE (rouge) le long de ces vols.

## Résumé

Cette brève comparaison montre que l'assimilation des mesures IASI est plus performante pour modéliser les concentrations au-dessus de l'Amérique du Nord, malgré de forts biais, que le changement d'inventaire d'émission (mensuel) ainsi que des épisodes de pollution dans la troposphère libre arctique. En effet l'inventaire mensuel FLAMBE semble localiser ces feux trop à l'Ouest. De plus l'inventaire mensuel FLAMBE ne restitue pas les épisodes de fortes signatures de CO rencontrés par les avions. Les émissions asiatiques sont également surestimées de plus 200% par rapport à la version assimilée. Tandis que les événements de transport de signature élevée en CO ne sont difficilement observables avec les simulations utilisant l'inventaire « Fortems-Cheiney ».

### 5.3.2 Impact de l'assimilation sur la distribution des espèces chimiques

#### *Les gaz traces*

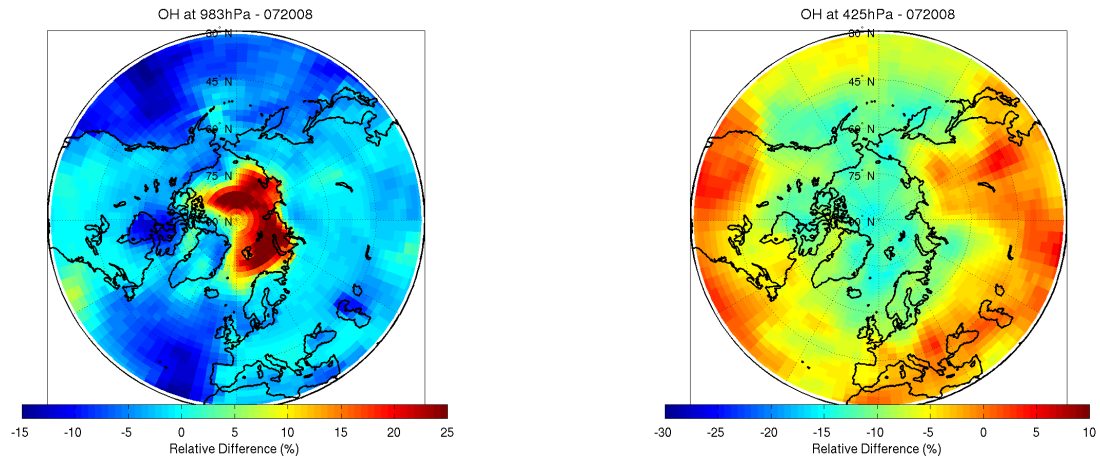
Comme le radical OH est le puits principal du CO dans la troposphère libre, une modification de la distribution du CO liée à l'assimilation a un effet direct sur celle de l'OH. Pour quantifier cet effet, j'ai calculé la différence relative entre les simulations avec et sans assimilation.

La figure 5.30 représente la moyenne mensuelle pour des pressions proche du sol et dans la troposphère libre en juillet. Les différences présentées montrent l'impact de l'assimilation du CO, en particulier pour l'ozone troposphérique. La modification de la distribution de l'OH peut aussi influencer celle des  $\text{NO}_x$ . D'autres gaz traces sont aussi représentés dans cette figure ( $\text{O}_3$ , PAN et  $\text{HNO}_3$ ) même si de faibles modifications sont attendues. Donc à part pour le radical OH, on note que l'effet sur la distribution de ces gaz est pratiquement négligeable à 425 hPa.

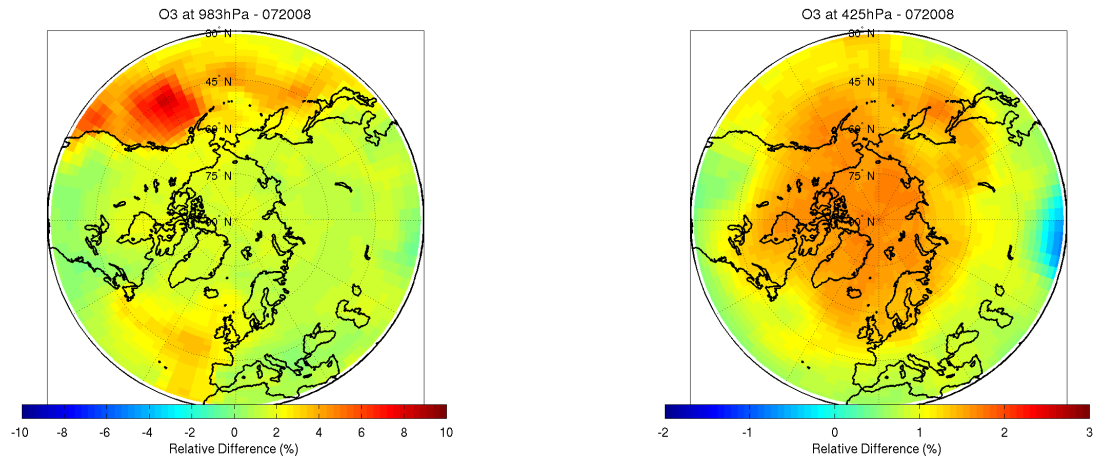
Près de la surface, au-dessus du Pôle, l'augmentation d'OH est liée au biais négatif entre les deux simulations pour le CO avec un effet net au Nord de la Scandinavie avec changement de 35%. Due à sa faible durée de vie, la distribution d'OH est partout corrélée à celle du CO (cf. figures 5.10a et 5.10b). Cela montre que la distribution de CO n'est pas assez transportée dans ces zones d'où le fort biais positif dans la distribution de l'OH. Dans la troposphère libre la variation est plus restreinte atteignant environ 15% au-dessus des régions sources (et -15% au-dessus du Pôle), ceci grâce à l'apport de l'assimilation dans cette zone de sensibilité verticale maximale de l'instrument IASI.

Malgré les variations dans la distribution de l'OH, l'effet sur la distribution de l' $\text{O}_3$  est nettement moins important (8% dans le Pacifique Nord) car la chimie de l' $\text{O}_3$  est complexe et est influencée par plusieurs espèces (cf. section 1.5). Au-dessus du Pôle, à la surface, la distribution de  $\text{NO}_x$  est réduite de 18% à cause de la réaction de  $\text{NO}_2$  avec OH formant  $\text{HNO}_3$ . Cependant l'augmentation de l' $\text{HNO}_3$  est de moins de 2%. Car malgré l'augmentation d'OH près de la surface aux hautes latitudes, l'augmentation du PAN, conjuguée à la baisse des  $\text{NO}_x$  entraîne un bilan presque nul sur l' $\text{HNO}_3$ . Le PAN est un grand réservoir de  $\text{NO}_x$ , et donc l' $\text{HNO}_3$  est inter-corrélé avec lui. A noter aussi que si la quantité d'OH est augmentée, cela augmentera la concentration en  $\text{HO}_2$  favorisant la formation d'ozone.

a)



b)



c)

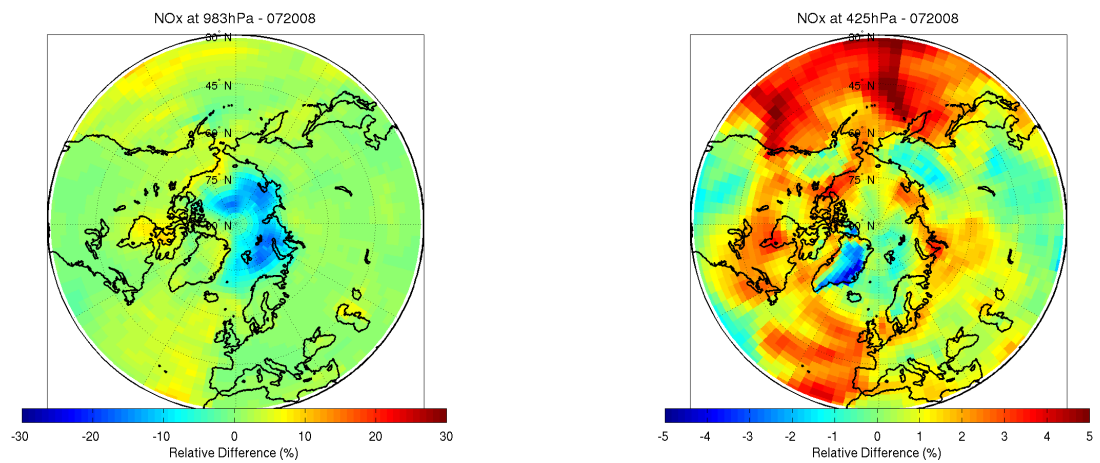
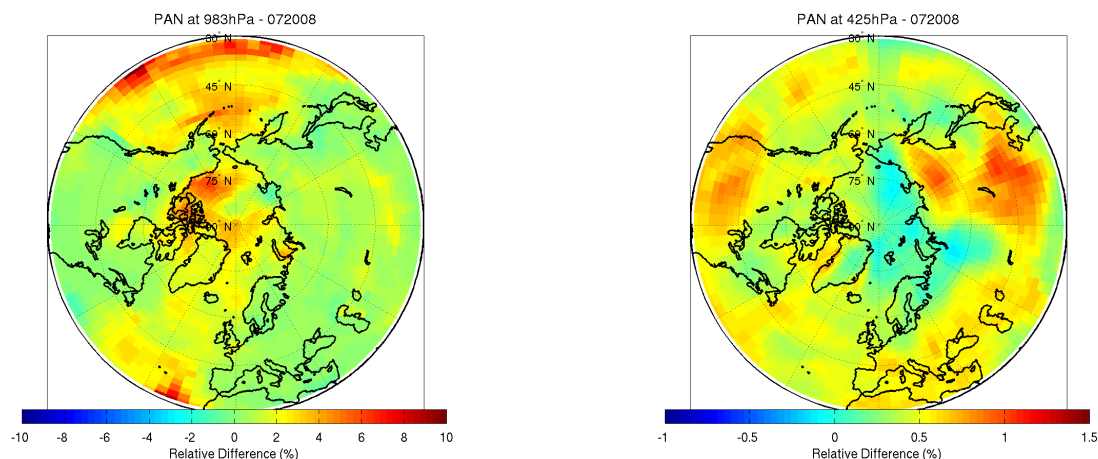


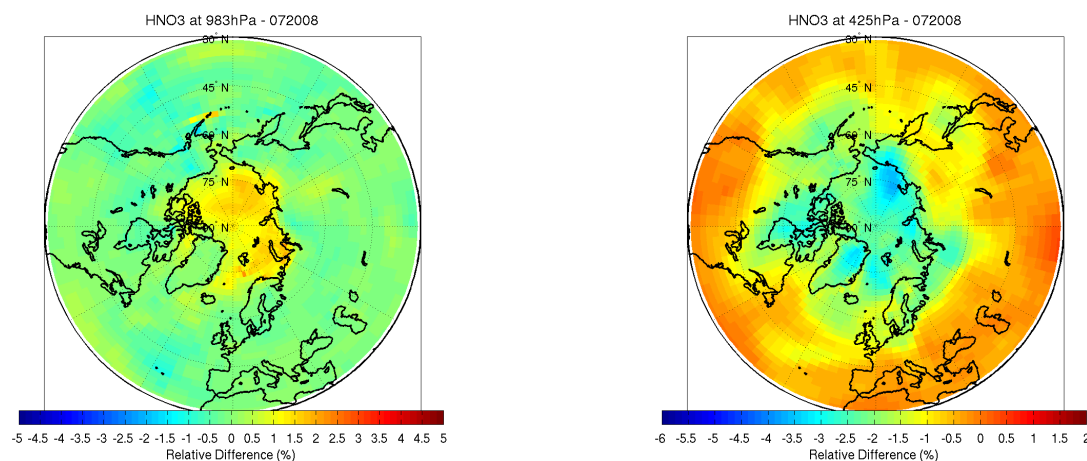
Fig. 5.30 – Cartes de différences relatives entre les versions avec et sans assimilation en juillet 2008 pour les distributions d'OH (a), d'O<sub>3</sub> (b) et des NO<sub>x</sub> (c) aux niveaux 983 hPa (gauche) et 425 hPa (droite) du modèle.



d)



e)



Suite de la figure 5.30 pour les distributions de PAN (d) et d'HNO<sub>3</sub> (e).

### ***La production nette d'ozone***

La production photochimique nette correspond à la différence entre la production et la destruction d'ozone. L'assimilation a peu d'influence sur la distribution des gaz traces mais la figure 5.31 montre que l'assimilation prévoit globalement plus de production nette d'ozone à la surface au-dessus des deux océans suivant la distribution du CO (cf. figure 5.10). Cette différence présente de fortes variations, allant de -1250% ( $7.1 \times 10^3$  molécules.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) à 1800% ( $1.2 \times 10^4$  molécules.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) en Arctique (latitude > 75°N), atteignant plus de 300% au-dessus de l'Atlantique et du Pacifique. Mais la différence est en moyenne de 4% au-dessus de l'Atlantique et de 9% sur le Pacifique (à l'ouest des Etats-Unis) et en Arctique.

Pour de plus hautes altitudes, cette augmentation, entre 10 et 15%, est concentrée au niveau du Pôle et probablement liée à une diminution de la destruction d'ozone via la diminution de la distribution en OH (cf. équation 1.47).

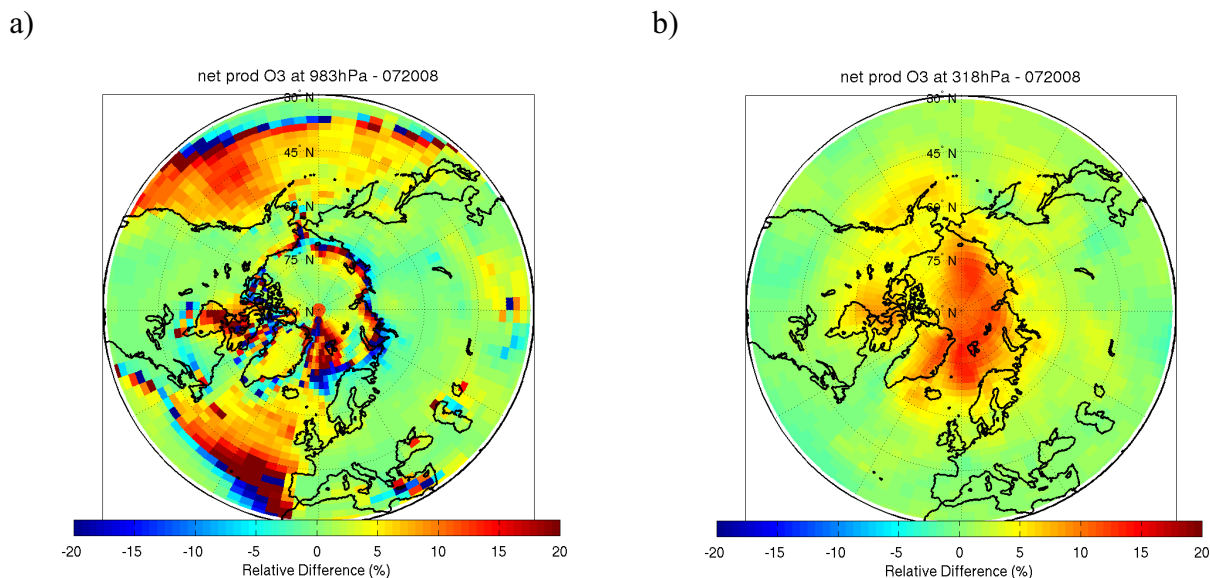


Fig. 5.31 – Cartes de différences relatives entre les simulations avec et sans assimilation en juillet pour la distribution de la production nette d'ozone aux niveaux 983 hPa (a) et 318 hPa (b) du modèle.

## 5.4 Résumé et conclusions

Ce Chapitre permet d'évaluer l'impact de l'assimilation des données quotidiennes de CO IASI sur une période courte (3 mois), correspondant à la période des campagnes été de POLARCAT, en Arctique. Afin de réduire les imprécisions, les produits CO de IASI ont été filtrés suivant les valeurs d'émissivité. Ainsi les données obtenues au-dessus des déserts, des surfaces enneigées ou glacées n'ont pas été assimilées. Les simulations du modèle LMDz-INCA ont été basées sur les émissions mensuelles d'AR5, GFEDv2 et biogéniques de Lathière et al. (2006). La méthode d'assimilation est basée sur l'approche du filtre de Kalman. Une attention particulière sur les paramètres d'assimilation et la définition des super-observations a été apportée en se basant sur les travaux de Klonecki (2009) et analysée avec le test du  $\chi^2$  qui est en moyenne proche de 1. La version assimilée du modèle montre un bon accord avec les super-observations. La différence entre ces super-observations et les prévisions du modèle est généralement proche de 0 avec toutefois de fortes fluctuations proche de  $5 \times 10^{17}$  molécules/cm<sup>2</sup> au-dessus des feux canadiens et des panaches venant d'Asie.

L'assimilation des mesures IASI permet à LMDz-INCA d'avoir un meilleur accord avec mesures de CO *in situ* des avions déployés durant POLARCAT dans la troposphère libre. Son impact est plus limité près de la surface entre 800 et 1000 hPa à cause de la faible sensibilité des mesures IASI près de la surface (Pommier et al., 2010). Cette différence est plus importante aux hautes latitudes. Le modèle sans assimilation est en meilleur accord avec les mesures *in situ* pour les niveaux de fond dans les basses couches. Mais la simulation avec assimilation arrive à reproduire dans la troposphère libre des pics de CO aux hautes latitudes malgré des difficultés au-dessus des régions sources (Amérique du Nord et Asie) lors des événements à fortes signatures en CO.

En parallèle, la version assimilée obtient de meilleurs résultats que l'utilisation d'autres inventaires d'émissions comme FLAMBE qui situe les concentrations de CO des feux de forêts boréales canadiennes trop à l'Ouest et surestime celle d'Asie (200% par rapport à l'assimilation) ou

l'augmentation globale du CO avec l'inventaire « Fortems-Cheiney ». Ces augmentations des émissions dans ces deux inventaires ne permettent pas de mieux reproduire les épisodes régionaux de forts CO aux hautes latitudes à la différence de l'assimilation. De plus, les événements de transport de signature élevée en CO sont difficilement observables avec les simulations utilisant l'inventaire « Fortems-Cheiney ».

On constate aussi qu'au-dessus de la glace au Pôle, le modèle prévoit 55% de CO en plus que la version assimilée, alors qu'à l'inverse, dans la troposphère libre, la version assimilée en prévoit 50% de plus que le modèle sans assimilation en juillet 2008. Mais malgré ces fortes différences sur la distribution du CO, l'impact sur la chimie est négligeable surtout dans la troposphère libre, à part pour l'OH qui est le principal puits du CO. Au-dessus du Pôle, près de la surface, la distribution en OH varie au maximum de 35% entre les simulations et dans la troposphère libre seulement de 15% au-dessus des régions sources (diminution) et du Pôle (augmentation). Pour les NO<sub>x</sub> la distribution est réduite de 18% aux hautes latitudes avec la version assimilée, et les variations des distributions de l'O<sub>3</sub>, du PAN et de l'HNO<sub>3</sub> sont pratiquement négligeables, à chaque fois à 983 hPa. Quant à la production nette d'ozone, la différence moyenne est faible mais présente de fortes fluctuations, avec parfois plus de 10<sup>4</sup> molécules.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> sur certaines mailles du modèle probablement à cause de la variation de la distribution en OH.

Il serait plus judicieux d'étudier les effets des différents précurseurs de l'O<sub>3</sub> en corrigeant leurs émissions, tout en se basant sur ces travaux d'assimilation, afin de caractériser les sources de cette pollution. C'est dans ce but que le Chapitre suivant s'attachera à analyser le rôle des émissions de feux de biomasse sur la pollution en Arctique. De plus ce Chapitre illustrera l'apport de l'assimilation du CO dans l'étude du transport de polluants en Arctique et tentera d'apporter des informations supplémentaires sur la compréhension de la formation de polluants secondaires aux hautes latitudes.

## Chapitre 6

# Evaluation de l'impact des feux de biomasse sur la pollution en Arctique

De nombreuses études ont déjà montré que les trois principales régions sources de l'Hémisphère Nord (Asie, Amérique du Nord et Europe) avaient une influence importante sur la pollution en Arctique. Leur impact varie aussi bien en fonction du type d'émissions que des conditions météorologiques (e.g Shindell et al., 2008; Tilmes et al., 2010). Cependant la compréhension des processus de transport et la production photochimique de polluants secondaires n'est pas totalement acquise. Il reste difficile de savoir si par exemple les concentrations de monoxyde de carbone ou d'ozone mesurées en Arctique sont majoritairement liées à des sources anthropiques ou naturelles.

Ce Chapitre est consacré aux performances de LMDz-INCA dans la caractérisation des sources de pollution transportée en Arctique en été. Ainsi le modèle va nous permettre plus particulièrement de regarder l'impact des émissions de feux de la biomasse sur les continents Nord Américain et Sibérien (caractérisées par les mesures *in situ*), ainsi que leur transport sur de longues distances. En effet les modèles globaux simulent encore mal le transport aux hautes latitudes ainsi que la chimie troposphérique en Arctique. Par exemple l'étude de Cook et al. (2007) a pu montrer que les concentrations modélisées en NO<sub>x</sub> ou en O<sub>3</sub> dans les feux de biomasse canadiens étaient surestimées dans le cadre de la campagne ICARTT. Cependant on a vu dans le Chapitre précédent, en comparant avec les mesures *in situ* récoltées durant l'été 2008 lors du projet POLARCAT, que l'assimilation des données quotidiennes de CO de l'instrument IASI améliorerait les résultats de la modélisation des fortes signatures de CO dans la troposphère libre en Arctique.

Pour continuer cette investigation sur les autres espèces chimiques et donc afin de mieux comprendre la photochimie dans les panaches en été, j'ai réalisé des tests de sensibilités dans le modèle. Ces tests ont été effectués sur les émissions des NO<sub>x</sub> et des COV qui sont des précurseurs de l'O<sub>3</sub> troposphérique, basés notamment sur les travaux d'Alvarado et al. (2010) et Wiedinmyer et al. (2006). Ces tests se sont principalement focalisés sur la zone des feux en Sibérie. Améliorant nettement l'accord avec les mesures de CO *in situ*, la simulation de base est celle utilisant l'assimilation des données CO de l'instrument IASI. Cependant, comme l'effet de l'assimilation du CO sur les autres espèces chimiques est négligeable (cf. Chapitre 5 et Lamarque et al., 1999) et pour une meilleure lisibilité des figures, seuls sont présentées sur les profils, sauf contre indication, les mesures *in situ* et les distributions du modèle avec assimilation. Comme dans le Chapitre 5, toutes les simulations sont basées sur des simulations courtes de trois mois. Le spin-up utilisé est le même que celui du Chapitre 5, c'est-à-dire un spin-up sur une année en 2007 et utilisant les inventaires d'émissions AR5 (Lamarque et al., 2010) pour les émissions anthropiques, de GFEDv2 (van der Werf et al., 2006) pour les feux, et les émissions de Lathière et al. (2006) pour les émissions biogéniques. Ces émissions ont été agrégées avec une fréquence mensuelle à la résolution du modèle LMDz-INCA par le LSCE. De plus les résultats présentés sont pour le dernier mois des simulations, c'est-à-dire juillet 2008

Ce Chapitre présente donc les profils des différentes espèces (PAN,  $\text{HNO}_3$ , ...) au-dessus d'une région source comme le Canada et de CO et d' $\text{O}_3$  au-dessus de la Sibérie, ainsi que d'une région affectée par la pollution transportée depuis ces régions, comme le Groenland. Ensuite les résultats sur les tests de sensibilités sur les  $\text{NO}_x$  et COV sont présentés. Un bilan sur la modélisation de la production nette d'ozone en Arctique est donné. Enfin un cas de transport lagrangien d'un panache venant d'un feu de forêt canadienne au-dessus de Groenland avec une approche intégrée (combinant des mesures satellitaires de CO et d' $\text{O}_3$  IASI, la modélisation et les mesures aéroportées) est décrit.

## 6.1 Caractérisations des concentrations des espèces chimiques au-dessus des feux de forêts au Canada et en Sibérie

Lors de l'été 2008, de nombreux feux de forêts se sont déroulés aussi bien au Canada et en Sibérie (figure 6.1). Ainsi les mesures effectuées dans ces panaches durant les vols impliqués dans le projet POLARCAT permettent de caractériser ces émissions.

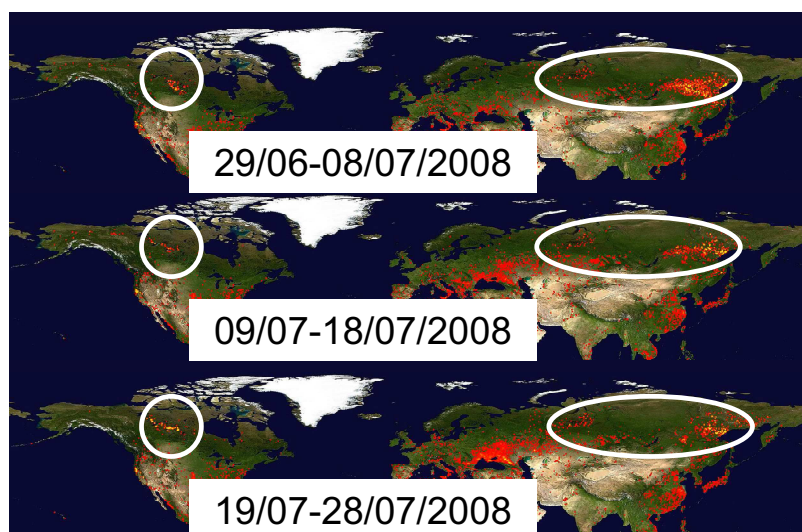


Fig. 6.1 – Localisation des points chauds (points rouges) correspondant aux feux de biomasse par l'instrument MODIS pour les périodes inscrites dans les encadrés blancs (source NASA : <http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/firemaps/>).

### 6.1.1 Concentrations au Canada

Durant la campagne ARCTAS-B lors de l'été 2008 (cf. section 1.7.2), l'avion DC-8 a échantillonné de nombreux panaches de feux de forêts boréales en Amérique du Nord et principalement au Canada (figure 6.2a). Nous utilisons ici les concentrations d'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et d'hydrogène cyanide (HCN) mesurés lors de ces vols pour filtrer les données et ainsi caractériser les panaches ayant pour source les feux de biomasse, vu que ces espèces sont considérées comme des marqueurs de feux. Ainsi on peut constater si le modèle arrive à simuler ce type d'événement à forte pollution. Les seuils pour ces deux espèces ont été choisis à 300 pptv (Singh et al., 2003; De Gouw et al., 2006; Rinsland et al., 2007). Les données utilisées dans mon étude ont dès lors été filtrées en fonction de ce seuil. La figure 6.3 représente les profils de CO, d' $\text{O}_3$ , des  $\text{NO}_x$ , de PAN, d' $\text{HNO}_3$  et d'OH mesurés par l'avion au-dessus de la région des feux en Amérique du Nord (entre  $50^\circ\text{N}$ - $75^\circ\text{N}$  et  $80^\circ\text{O}$ - $130^\circ\text{O}$ ).



Le P-3B impliqué également dans cette campagne et volant aussi dans cette zone (figure 6.2b) ne mesurait que le CO (ainsi que les propriétés optiques des aérosols). Le filtrage des données selon les concentrations de HCN et de CH<sub>3</sub>CN n'est donc pas appliqué. Cependant vu que le P-3B a volé principalement à l'intérieur des panaches émis par les incendies de biomasse, on peut donc considérer les mesures de CO étant caractéristiques de ce type d'émission.

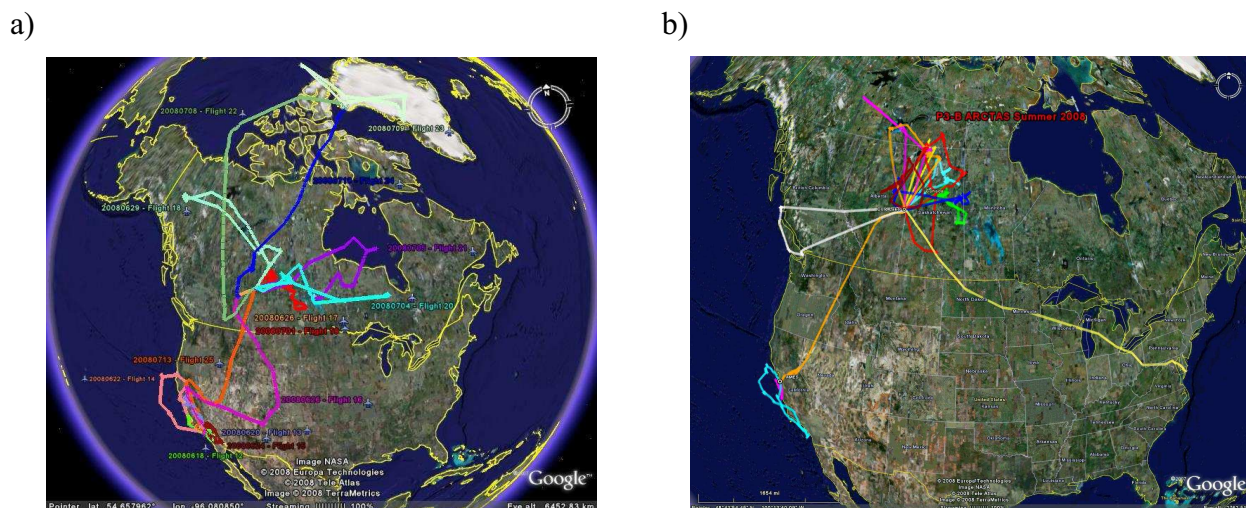


Fig. 6.2 – Traces des vols du DC-8 (a) et du P-3B (b) durant la campagne de l'été 2008, ARCTAS-B (source NASA : <http://www-air.larc.nasa.gov/missions/arctas/images/>).

On constate que l'assimilation des mesures quotidiennes de CO de l'instrument IASI améliore, comme pour les résultats présentés dans le Chapitre 5, l'accord avec le profil de CO *in situ* et que la zone entre 800 et 1000 hPa présente toujours les plus grandes différences (cf. Chapitre 5). Mais malgré cette amélioration, les concentrations de CO modélisées restent tout de même toujours inférieures à celles mesurées.

Pour l'O<sub>3</sub>, INCA prévoit au maximum 50-60 ppbv, soit plus du double que les mesures dans la basse troposphère ( $P > 600$  hPa) et jusqu'à 154 ppbv (125% de différence avec les mesures) dans la haute troposphère ( $P < 400$  hPa). Au-dessus des feux, la distribution et probablement la production d'O<sub>3</sub> sont donc trop importantes que celles mesurées *in situ* dans la basse troposphère. Dans la haute troposphère, le niveau d'O<sub>3</sub> trop élevé est peut être lié à des intrusions stratosphériques mal établies dans le modèle comme déjà évoqué dans le Chapitre 5 et reporté dans Hauglustaine et al. (2004).

Les NO<sub>x</sub> du modèle suivent les mêmes tendances que ceux des mesures mais ne présentent pas les mêmes fluctuations (différences  $< 97\%$ ). INCA ne reproduit pas les pics mesurés par le DC-8 dans la couche limite et dans la troposphère libre.

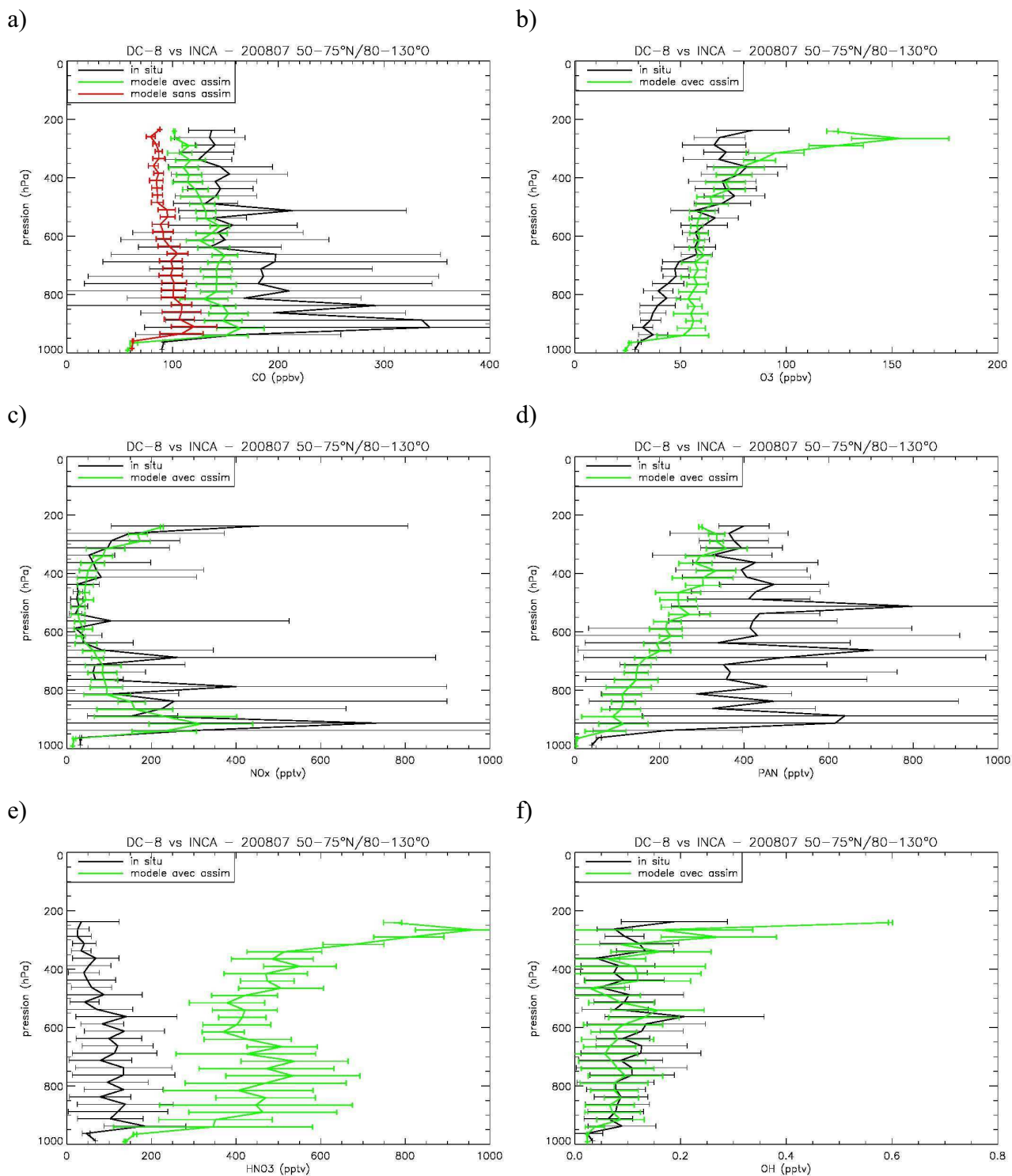


Fig. 6.3 – Profils de rapports de mélange de CO (a), d'O<sub>3</sub> (b), des NO<sub>x</sub> (c), de PAN (d), d'HNO<sub>3</sub> (e) et d'OH (f) pour les mesures *in situ* du DC-8 dans les panaches de feux canadiens<sup>1</sup> (noir), du modèle sans assimilation (rouge, uniquement pour le CO) et du modèle avec assimilation (vert) pour la région 50°N-75°N et 80°O-130°O en juillet 2008.

Par contre, comme déjà diagnostiqué dans LMDz-INCA avec Folberth et al. (2006) la

<sup>1</sup> Les données *in situ* ont été filtrées en fonction de concentrations en HCN et en CH<sub>3</sub>CN. Voir texte pour détails.

distribution du PAN est largement sous-estimée (globalement entre 8% et 92%) et à l'inverse celle de l' $\text{HNO}_3$  est surestimée atteignant 3600% vers 260 hPa et souvent au-dessus de 1000% à des pressions inférieures à 430 hPa. Ce biais avec l' $\text{HNO}_3$  a déjà été décrit dans des campagnes précédentes telles qu'ICARTT avec le modèle MOCAGE (Bousserez et al., 2007). L'étude de Val Martin et al. (2008), a aussi décrit ces biais sur le PAN et l' $\text{HNO}_3$  avec le modèle GEOS-chem au-dessus de l'Atlantique Nord. Ces différences suivent les mêmes tendances que celles présentées dans l'étude d'Alvarado et al. (2010) notamment pour le PAN et l' $\text{HNO}_3$  mais avec des valeurs plus importantes. Ainsi cette sous-estimation de PAN peut engendrer une trop faible production d' $\text{O}_3$  dans les panaches transportés comme en Arctique. Avec le radical OH, les différences sont maximales entre 400 et 700 hPa (différence atteignant 60%) et au-delà de 300 hPa (différence dépassant 200% à 237 hPa).

En comparaison, les différences entre les profils du modèle et ceux de l'ensemble des mesures *in situ* au-dessus de la zone [50°N-75°N; 80°O-130°O] présentent les mêmes tendances (non montré). Ces différences sont pratiquement identiques à celles trouvées en filtrant les données avec les concentrations des marqueurs de feux (HCN et  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

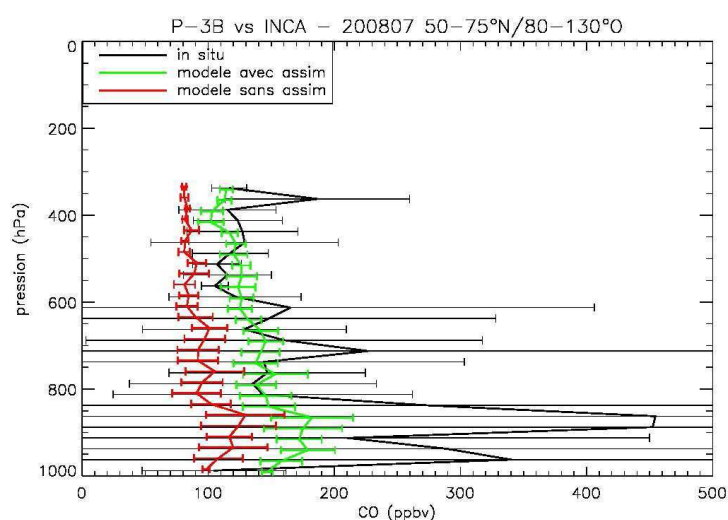


Fig. 6.4 – Profils de rapports de mélange de CO pour les mesures *in situ* du P-3B, du modèle sans assimilation (rouge) et du modèle avec assimilation (vert) pour la région 50°N-75°N et 80°O-130°O en juillet 2008.

La figure 6.4 montre le profil de rapports de mélange de CO mesurés par le P-3B, comparés avec ceux du modèle avec et sans assimilation. On constate une fois de plus que l'assimilation des observations IASI réduit la sous-estimation du modèle mais que les fortes concentrations détectées par l'avion dans la basse troposphère (plus élevées qu'avec le DC-8) ne sont toujours pas bien simulées. La différence relative atteint 60% entre la surface et 800 hPa. Mais l'accord est nettement meilleur dans la troposphère libre où la différence relative moyenne entre 400 et 800 hPa n'est que de -3%.

### 6.1.2 Concentrations en Sibérie

En Sibérie, dans la région [60°N-70°N; 90°E-160°E], regroupant une grande partie de la zone des vols de la campagne YAK-AEROSIB (cf. section 1.7.3), on constate que l'assimilation des données IASI dégrade l'accord avec le profil *in situ* de rapports de mélange de CO à toutes les altitudes. Ce constat avait déjà été établi dans le Chapitre précédent (cf. figure 5.7e). Cependant, à la différence des profils présentés dans la figure 5.7e qui regroupent l'ensemble des mesures des



vols en Sibérie, le modèle suit la même tendance avec ou sans assimilation entre 900 et 1000 hPa. En effet on remarque que dans les simulations le biais avec les mesures est positif. Il est notamment plus important entre ces niveaux (figure 6.5a).

Concernant l' $O_3$ , on observe un fort biais entre la surface et 800 hPa atteignant 111% mais l'accord s'améliore dans la troposphère libre (jusqu'à 1.6% vers 600 hPa) sauf à 412 hPa (figure 6.5b). Donc en Sibérie comme au-dessus des feux de biomasse au Canada, soit trop d'ozone est produit dans les basses couches par le modèle, soit le dépôt sec au-dessus des forêts ou soit le mélange avec les masses d'air de la CLA ne sont pas bien modélisés.

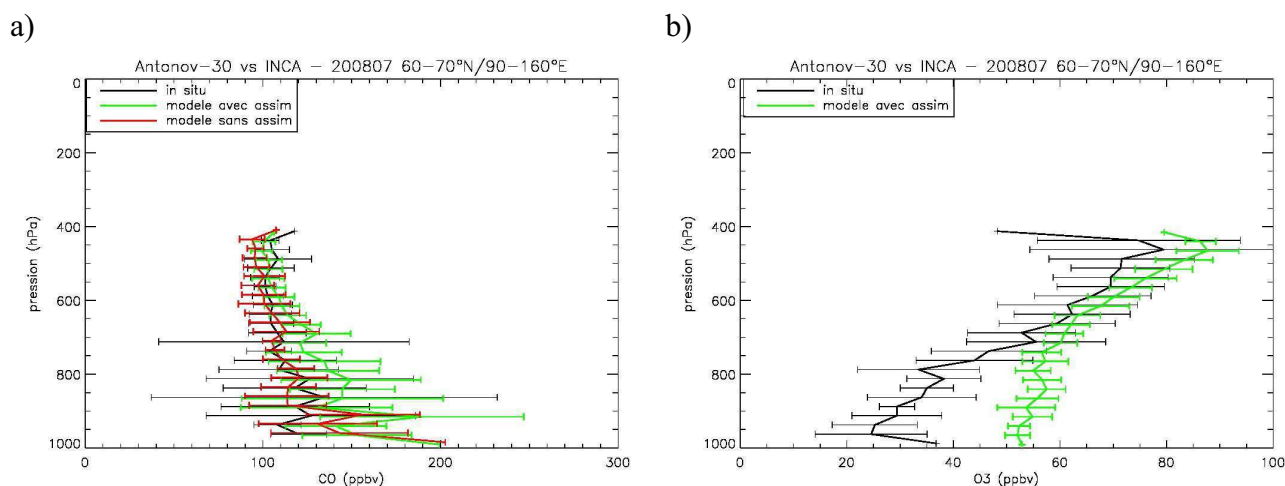


Fig. 6.5 – Profils de rapports de mélange de CO (a), d' $O_3$  (b), pour les mesures *in situ* de l'Antonov-30 en Sibérie (noir), du modèle sans assimilation (rouge, uniquement pour le CO) et du modèle avec assimilation (vert) pour la région 60°N-70°N et 90°E-160°E en juillet 2008.

## 6.2 Pollution au-dessus du Pôle (Groenland, Islande et Spitzberg)

Durant le volet allemand du projet POLARCAT, POLARCAT-GRACE (cf. section 1.7.1), le Falcon-20, avion du DLR, a échantillonné plusieurs panaches anthropiques ou émanant de feux de biomasse d'Amérique du Nord ou d'Asie. Les mesures ont été prises en Arctique et majoritairement au-dessus du Groenland. Elles ont ici été moyennées, sans distinction d'origine, dans la zone comprise entre 55°N et 90°N, 0° et 65°O (figure 6.6) regroupant ainsi la vaste zone arctique comprenant le Groenland, l'Islande et une partie du vol vers le Spitzberg. Ces mesures nous permettent d'avoir un aperçu des concentrations des polluants à ces hautes latitudes.

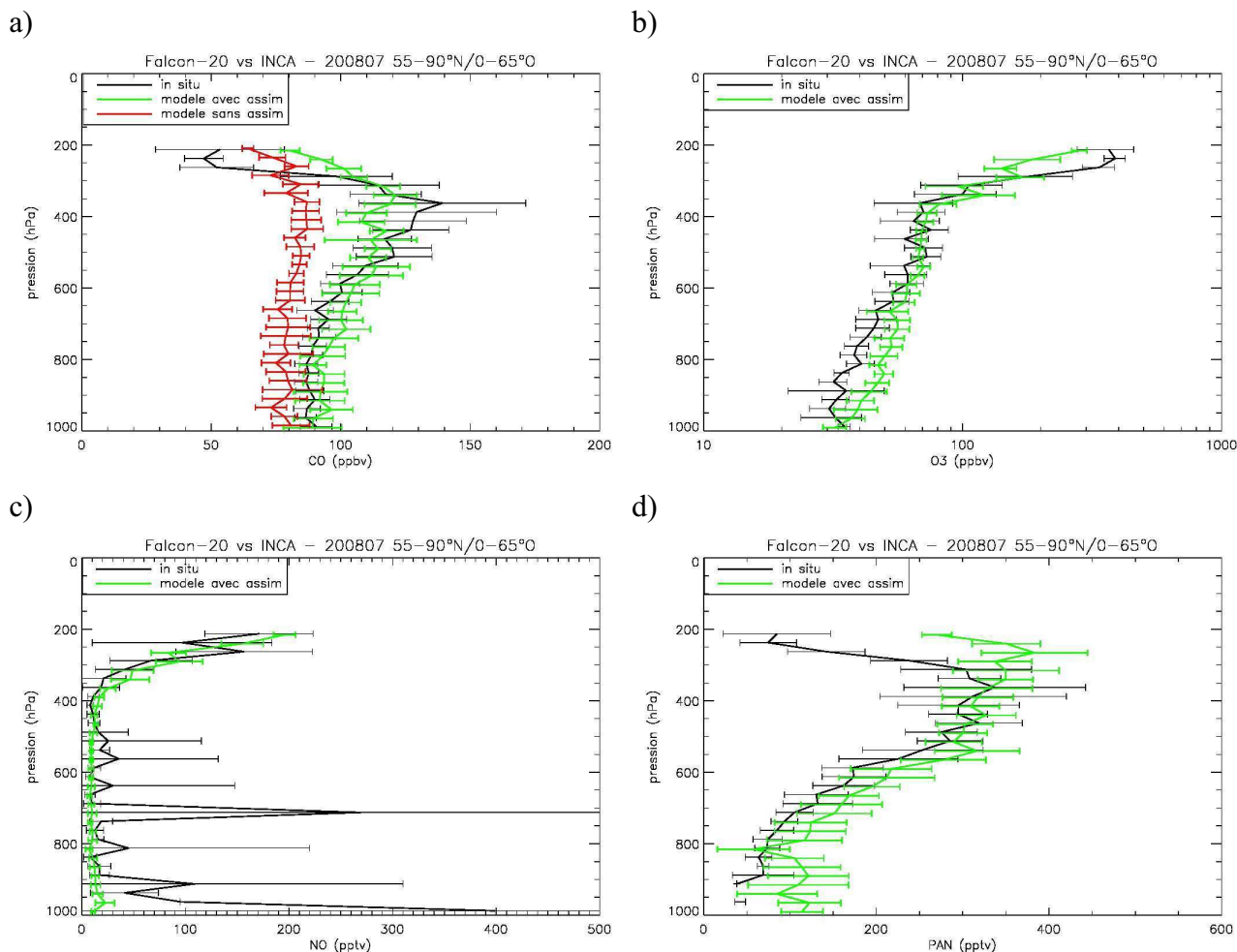


Fig. 6.6 – Profils de rapport de mélange de CO (a), d'O<sub>3</sub> en échelle logarithmique (b), de NO (c), de PAN (d) pour les mesures *in situ* du Falcon-20 (noir), du modèle sans assimilation (rouge, uniquement pour le CO) et du modèle avec assimilation (vert) pour la région 55°N-90°N et 0°-65°O en juillet 2008.

Les profils de CO sont quasiment identiques à ceux de la figure 5.7b, ce qui est normal vu que la zone choisie regroupe quasiment toute la zone des vols. Cela montre aussi le faible impact des trois vols de transit de juin (non utilisés ici) sur le profil moyen de la figure 5.7b.

Avec l'O<sub>3</sub>, le biais existant entre les mesures et la version assimilée suit la même tendance qu'aux dessus des feux nord-américains. Cela signifie que la différence atteint près de 50% vers 850 hPa pour tendre lentement vers zéro dans la troposphère libre. La destruction de l'O<sub>3</sub> ou le dépôt dans les basses couches voire le mélange avec la CLA ne sont donc pas assez bien modélisés. Dans la haute troposphère, la différence atteint 200% (ou ~ 60 ppbv) vers 250 hPa. A cette faible pression, l'avion volait dans des mélanges de masses d'air troposphériques et stratosphériques, expliquant de fortes quantités d'O<sub>3</sub> et les faibles signatures en CO. La carte du modèle MIMOSA (Modélisation Isentrope du transport Meso-échelle de l'Ozone Stratosphérique par Advection) (Hauchecorne et al., 2002) de la figure 6.7 montre un exemple de situation dynamique avec une carte de *PV* le 10 juillet (cf. Annexe A). Les masses d'air au-dessus du Groenland sont majoritairement d'origine stratosphérique à ces altitudes (*PVU* > 2) et le Falcon-20 a volé dans celles-ci (Roiger et al., 2010). Les échanges stratosphère-troposphère sont difficiles à modéliser avec INCA du fait de la taille des mailles verticales aux faibles pressions provoquant une

surestimation de la hauteur de la tropopause dans le modèle, d'où une grande différence à 250 hPa pour l'O<sub>3</sub> (Hauglustaine et al., 2004). Ceci explique donc que le modèle sous-estime les rapports de mélange de l'O<sub>3</sub> et surestime ceux du CO et du PAN dans la haute troposphère dans cette région. La concentration en PAN du modèle est trop importante dans la haute troposphère (différence relative atteignant 369% vers 240 hPa). Le problème concernant ces signatures de PAN trop élevées dans LMDz-INCA est qu'elles peuvent être transportées en dehors de l'Arctique, vers les latitudes moyennes comme en Europe, et produire d'autre pollution comme en O<sub>3</sub>, non réaliste.

Néanmoins, le PAN est cette fois-ci, en meilleur accord avec les mesures *in situ* que ce qu'on peut trouver au-dessus de la région des feux (cf. figure 6.3d), mais présente de plus larges différences au niveau de la tropopause. Ainsi le PAN est suffisamment transporté dans la troposphère libre (il y a une durée de vie de quelques semaines à un mois à ces altitudes) car la différence relative est inférieure à 29% entre 300 et 700 hPa. Néanmoins cet accord reste relatif vu que les concentrations *in situ* au-dessus des feux canadiens présentent de fortes différences avec celles du modèle. Cela montre notre manque de compréhension des émissions de PAN dans la région des feux de forêts boréales et son transport aux hautes latitudes

Le profil de NO présente encore de grandes différences avec le profil *in situ* comme pour celui mesuré au Canada (cf. figure 6.3c). De fortes signatures (d'environ 380 et 250 pptv, respectivement à la surface et à 700 hPa), sont non prévues par INCA. On constate aussi, qu'en Arctique le niveau de fond moyen en NO est plus faible que celui observé sur les NO<sub>x</sub> au-dessus des feux dans la basse et moyenne troposphère.

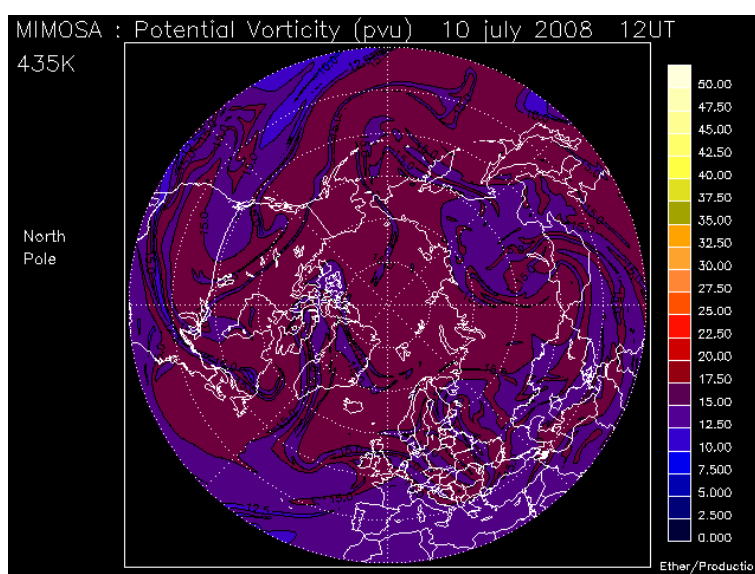


Fig. 6.7 – Carte de *PV* le 10 juillet à la température potentielle 475 K du modèle MIMOSA. L'unité de la *PV* est en PVU.

### 6.3 Sensibilité du modèle sur les précurseurs de l'ozone

Dans cette partie, dans les simulations entre le 1<sup>er</sup> mai et le 31 juillet 2008, en plus de l'assimilation des observations journalières de CO de l'instrument IASI selon le filtre de Kalman, un ajustement sur les inventaires d'émissions est appliqué.

Les premiers tests de sensibilité sur les précurseurs de l'ozone sont réalisées au-dessus des zones d'émissions, afin d'observer leur impact sur le bilan d'ozone en Arctique.

### 6.3.1 Tests de sensibilité sur les émissions des NO<sub>x</sub>

#### *En Amérique du Nord*

La concentration d'O<sub>3</sub> peut être régulée par celles des NO<sub>x</sub>. Ainsi en ajustant la concentration des NO<sub>x</sub>, celle de l'O<sub>3</sub> et des autres composés seront ainsi modifiées. La différence relative entre la version assimilée et les mesures *in situ* au-dessus des feux nord-américains ne présente pas de tendance claire. Cependant, en utilisant le 50<sup>e</sup> percentile (Annexe D), un facteur de l'ordre de -11% est trouvé.

L'étude d'Alvarado et al. (2010) préconise de réduire les émissions de NO<sub>x</sub> d'un facteur 3 (et d'augmenter aussi largement les concentrations de PAN) au-dessus des feux nord-américains pour la période d'ARCTAS-B. Leurs hypothèses se basent sur l'étude de Lobert et al. (1990) montrant que le CO est principalement émis durant des « feux couvant » (combustion lente) formant de la fumée alors que les NO<sub>x</sub> sont produits durant la combustion accompagnée de flammes. Ainsi Alvarado et al. (2010) supposent que les panaches observés proviennent de feux qui émettent beaucoup de CO et peu de NO<sub>x</sub> et que ces derniers sont rapidement converti en PAN. Ainsi ils ont calculés avec les mesures collectées durant ARCTAS-B, que seulement 1.06g NO/kg DM (Dry Matter pour matière sèche en anglais) est produit contre 3.0g NO/kg DM prévu dans l'inventaire d'Andreae et Merlet (2001). Ce facteur choisi, permet de représenter la chimie rapide dans les panaches de feux de biomasse, convertissant ces NO<sub>x</sub>, et plus particulièrement durant les dix premières minutes après les émissions. De plus les modèles globaux ont des difficultés à représenter cette chimie à petite échelle et ce facteur permet ainsi de compenser ce biais.

Mes tests se focalisant sur le rôle des NO<sub>x</sub>, des modifications sont apportées sur leurs émissions uniquement et non sur les NO<sub>y</sub>. La figure 6.8 illustre l'effet la diminution par 3 des émissions de NO<sub>x</sub> et de leur augmentation de 11 % au-dessus de la région des feux en Amérique du Nord. L'effet le plus notable est sur la distribution d'HNO<sub>3</sub> mais malgré une forte diminution de NO<sub>x</sub> (par 3) il existe encore par exemple une différence de 300% vers 600 hPa (et plus de 3500% à 260 hPa) (figure 6.9). Pour les distributions d'OH, d'O<sub>3</sub> et de PAN, les différences avec les mesures *in situ* ne sont que légèrement modifiées.

De plus ces ajustements ont un effet négligeable sur les concentrations des espèces mesurées par le Falcon-20 (figure 6.6) au-dessus de l'Arctique (non montré).

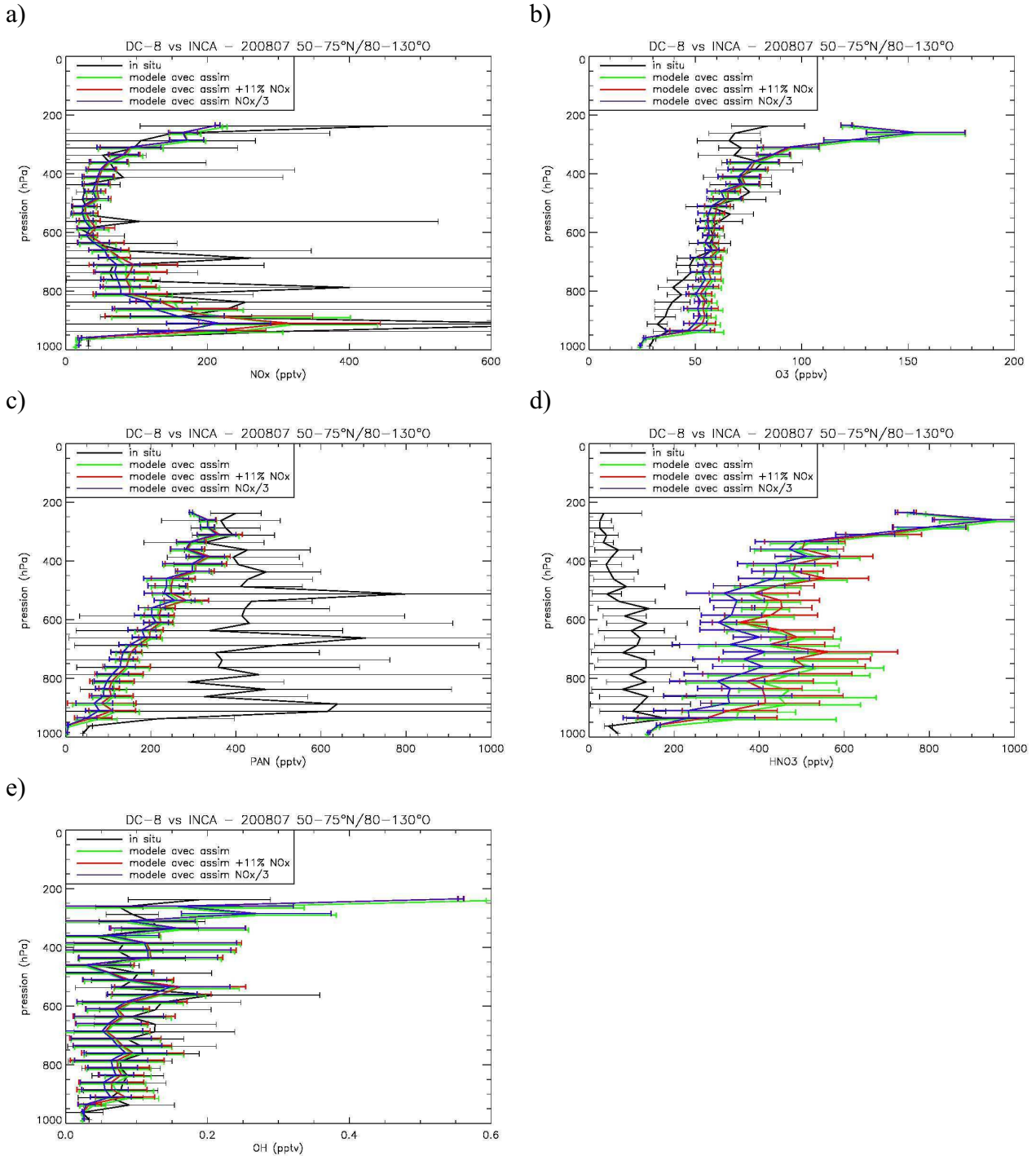


Fig. 6.8 – Profils de rapports de mélange des NO<sub>x</sub> (a), d'O<sub>3</sub> (b), de PAN (c), d'HNO<sub>3</sub> (d) et d'OH (e) pour les mesures *in situ* du DC-8 (noir), du modèle avec l'assimilation (vert), du modèle assimilée en augmentant les émissions de NO<sub>x</sub> de 11% (rouge) et en les réduisant par 3 (bleu), au-dessus des feux pour la région 50°N-75°N et 80°O-130°O en juillet 2008.

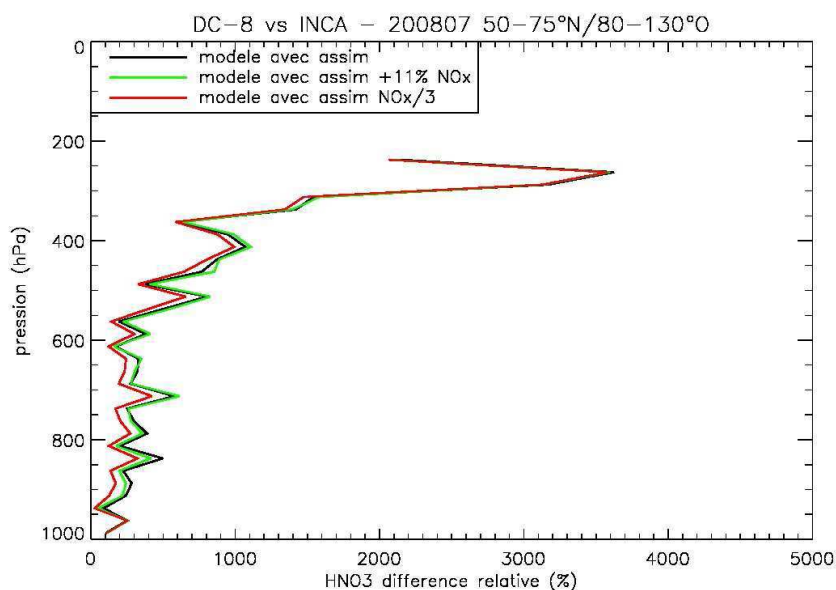


Fig. 6.9 – Différence relative des profils moyens d'HNO<sub>3</sub> au-dessus des feux pour la région 50°N-75°N et 80°O-130°O en juillet entre la simulation utilisant l'assimilation (noir), la simulation utilisant l'assimilation et en augmentant les émissions de NO<sub>x</sub> de 11% au-dessus de cette même région (vert), en les réduisant par 3 (rouge) et les mesures *in situ* du DC-8. La différence relative est calculée de la façon suivante :  $[(\text{HNO}_3 \text{ avec assim} - \text{HNO}_3 \text{ in situ}) / \text{HNO}_3 \text{ in situ}] \times 100$ .

### En Sibérie

Le peu d'effet sur les concentrations d'O<sub>3</sub>, de NO, de PAN et comme on pouvait s'y attendre, sur celles du CO, du test de sensibilité sur les émissions des NO<sub>x</sub> en Amérique du Nord peut sans doute s'expliquer soit par un rôle important du PAN comme décrit dans Alvarado et al. (2010) ou même des COV, soit par une influence prépondérante des émissions sibériennes. Tout en se rappelant que les tests sur les émissions au Canada ne sont pas complets notamment sur le PAN, le but de cette partie est d'explorer l'influence des émissions en Sibérie sur la pollution en Arctique.

En conservant une variation avec un facteur important, avec une réduction par 3 des émissions de l'ensemble des NO<sub>x</sub>, le même test est effectué au-dessus de la Sibérie. La région choisie est comprise entre 60°N et 70°N, et 90°E et 160°E. On constate une amélioration globale de l'accord entre la simulation et les mesures d'O<sub>3</sub> à tous les niveaux, l'effet le plus notable se situant dans la troposphère libre (entre 430 et 700 hPa) où la différence relative est proche de zéro (figure 6.10b). Cette différence reste maximale près de la surface atteignant 82%. Alors que ce test n'apporte peu d'amélioration et dégrade notamment l'accord avec les mesures de CO entre 500 et 700 hPa (figure 6.10a).



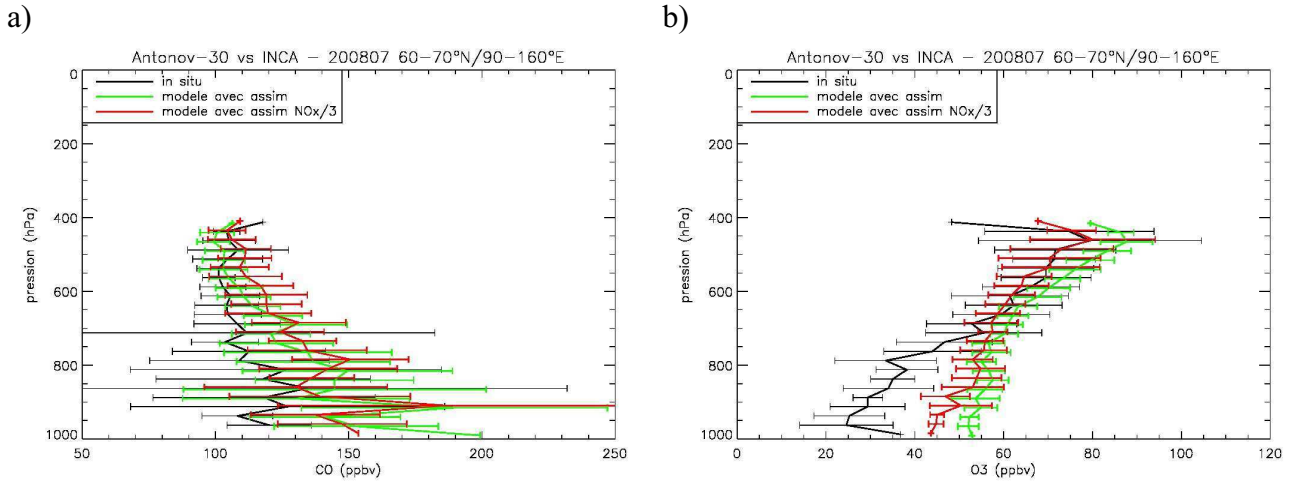


Fig. 6.10 – Profils de rapports de mélange de CO (a) et d'O<sub>3</sub> (b) pour les mesures *in situ* de l'Antonov-30 (noir), du modèle avec l'assimilation (vert), du modèle assimilée en réduisant les émissions de NO<sub>x</sub> par 3 (rouge) en Sibérie pour la région 60°N-70°N et 90°O-160°O en juillet.

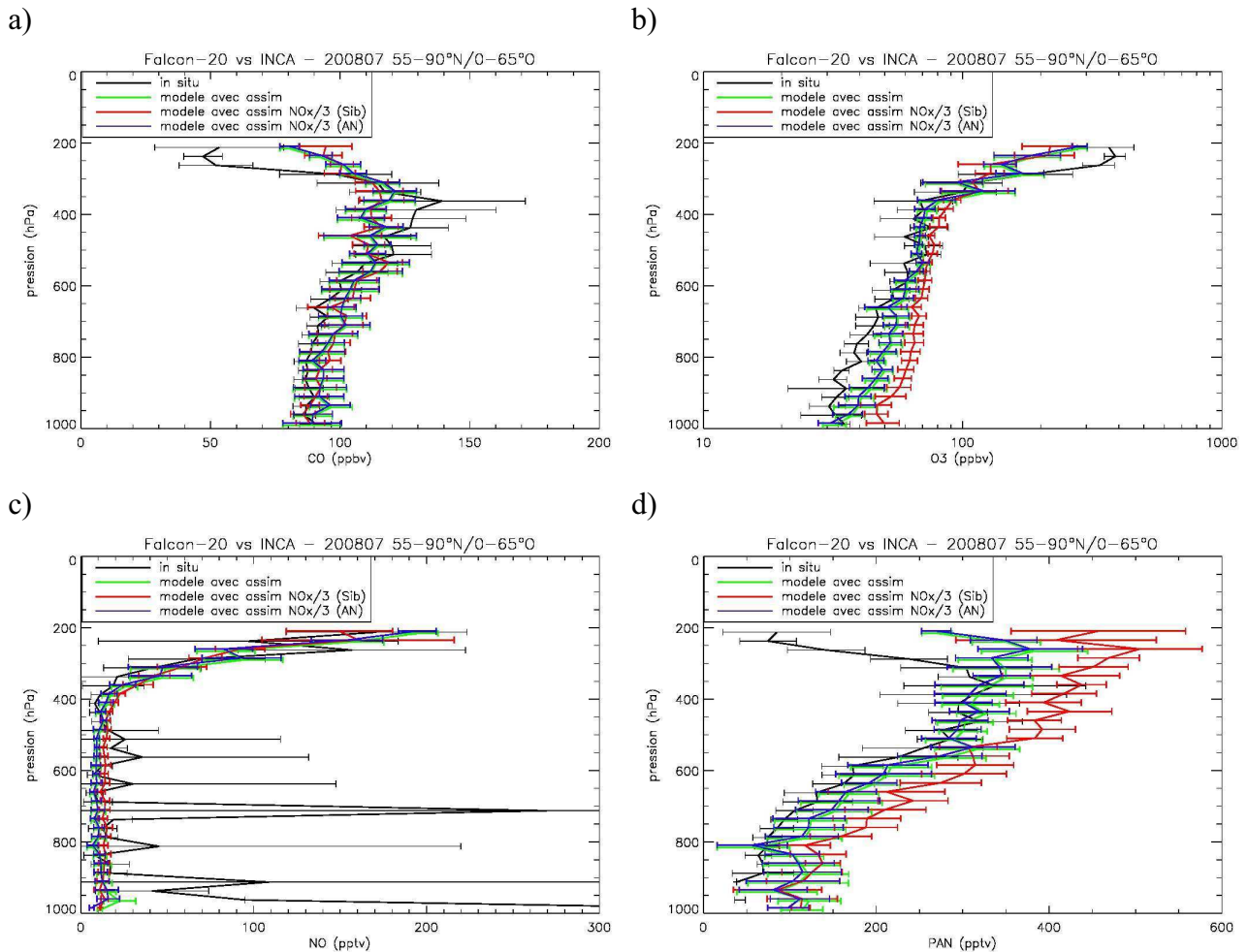


Fig. 6.11 – Profils de rapports de mélange de CO (a), d'O<sub>3</sub> en échelle logarithmique (b), de NO (c), de PAN (d) pour les mesures *in situ* du Falcon-20 (noir), du modèle avec assimilation (vert), du modèle assimilée en réduisant les émissions de NO<sub>x</sub> en Sibérie par 3 (rouge) et en réduisant les émissions de NO<sub>x</sub> en Amérique du Nord par 3 (bleu) pour la région 55°N-90°N et 0°-65°O en juillet 2008.

Ce test modifie de façon plus conséquente les distributions du modèle des concentrations des espèces mesurées par le Falcon-20 au-dessus du Groenland (figure 6.11) montrant l'influence des émissions sibériennes en Arctique, ce qui est compatible avec les résultats de l'étude de Tilmes et al. (2010). En effet cette étude conclut que les émissions de feux en Sibérie ont une contribution importante sur la pollution en Arctique en été (30%).

A la différence du test sur les émissions en Amérique du Nord, cet ajustement des émissions des  $\text{NO}_x$  en Sibérie arrive à modifier légèrement les distributions de CO du modèle sur l'ensemble du profil. Cependant cette modification ne présente pas de tendance claire, ni d'amélioration ni de détérioration avec les mesures *in situ* (figures 6.11a et 6.12a). Sur l' $\text{O}_3$  et le PAN, ce nouveau test accentue les désaccords avec les mesures *in situ* sur l'ensemble des niveaux (figure 6.11b, 6.11d, 6.12b, 6.12d). La différence avec l' $\text{O}_3$  est plus importante pour les niveaux entre la surface et 500 hPa, avec un maximum d'environ 85% vers 850 hPa (figure 6.12b). La différence avec le PAN est accentuée sur tous les niveaux, parfois multipliée par 2 entre 700 et 900 hPa par rapport au test sur les  $\text{NO}_x$  au-dessus des feux nord-américains (figure 6.12d). Pour le NO, la réduction par 3 des émissions de  $\text{NO}_x$  en Sibérie ne permet pas de réelle amélioration avec les mesures *in situ* sur l'ensemble des niveaux (figures 6.11c et 6.12c).

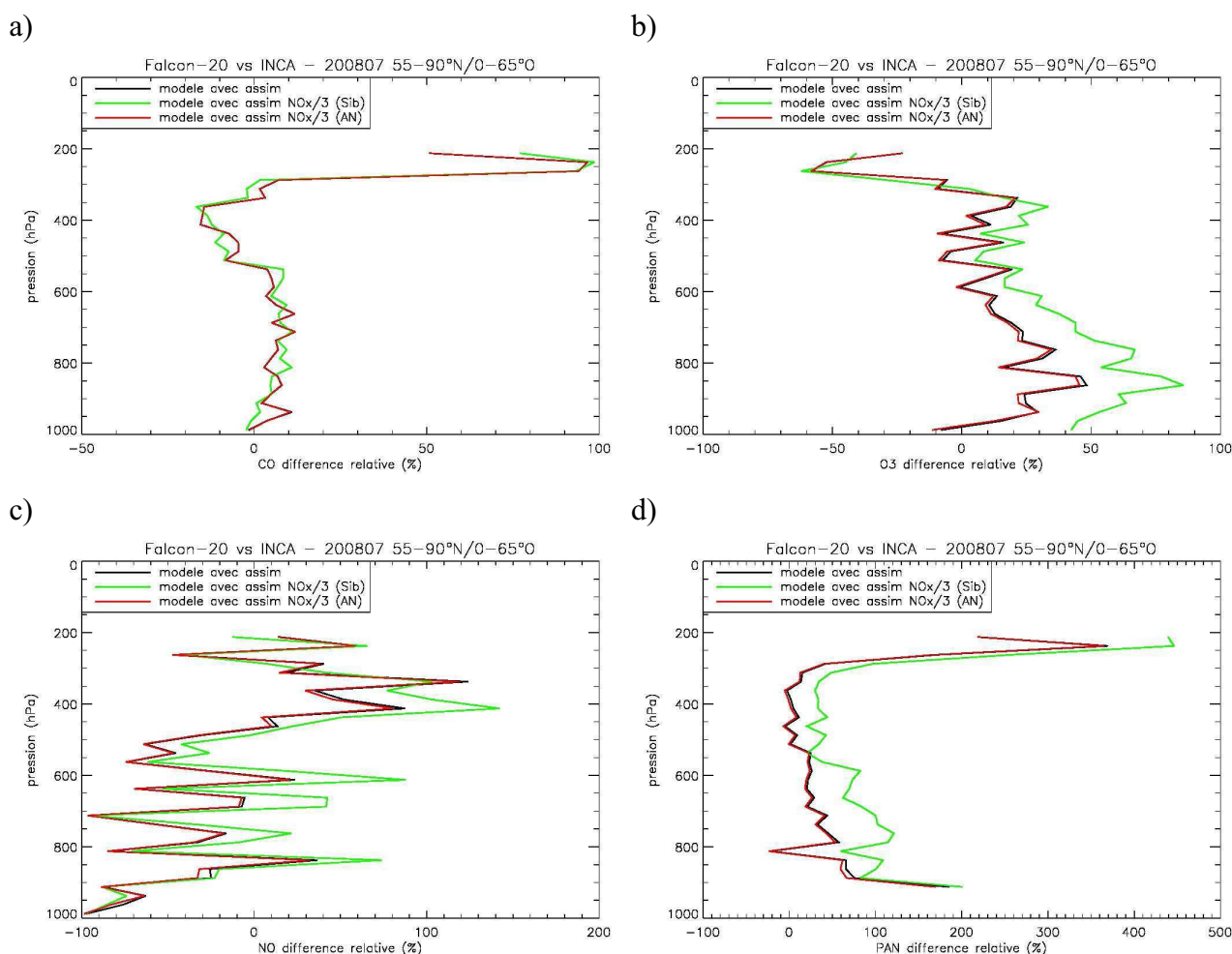


Fig. 6.12 – Différence relative des profils moyens de CO (a), d' $\text{O}_3$  (b), de NO (c) et de PAN (d) pour la région 55°N-90°N et 0°-65°O en juillet 2008 entre la simulation avec assimilation (noir), la simulation assimilée en réduisant les émissions de  $\text{NO}_x$  en Sibérie par 3 (vert), celles en Amérique du Nord par 3 (rouge) et les mesures *in situ* du Falcon-20. La différence relative est calculée comme pour la figure 6.9.



### 6.3.2 Test de sensibilité sur les émissions des COV

En se limitant à tests de sensibilité uniquement sur les émissions des  $\text{NO}_x$  et sans tenir compte des  $\text{NO}_y$  dans LMDz-INCA on a pu montrer une influence sibérienne, à l'inverse des émissions nord-américaines, sur les variations du  $\text{NO}$ , du PAN, d' $\text{O}_3$  et même du  $\text{CO}$  aux hautes latitudes. De plus en réduisant les émissions des  $\text{NO}_x$  par 3 en Sibérie, on a pu constater un meilleur accord entre les rapports de mélange d'ozone calculés par le modèle et ceux mesurés *in situ* au-dessus de la Sibérie dans la troposphère libre. Cependant les tests n'ont pas permis d'expliquer les désaccords avec les mesures *in situ* comme pour l'ozone en Arctique et plus particulièrement dans la troposphère libre.

D'autres précurseurs de la formation d'ozone sont les COV (cf. section 1.5.2). Pour cela, ce test s'est focalisé sur les espèces suivantes : éthène, propène, propane, acétaldéhyde et acétone, en les augmentant d'un facteur 2 comme conseillé dans l'étude réalisée par Wiedinmyer et al. (2006) au-dessus des feux de forêts nord-américaines. Comme les tests sur les  $\text{NO}_x$  au-dessus de la Sibérie ont montré des résultats plus concluants que ceux au-dessus de l'Amérique du Nord, mais en se rappelant que les émissions de PAN n'ont pas été modifiées, ce test s'est donc focalisé sur les émissions sibériennes. En comparant avec le test sur les émissions des  $\text{NO}_x$  dans la même région, on remarque que ce test dégrade encore plus l'accord entre le profil de  $\text{CO}$  du modèle avec celui des mesures en Sibérie (figure 6.13a et 6.14a), alors que pour l' $\text{O}_3$  on note une amélioration par rapport à l'assimilation entre 700 hPa et la surface mais reste moins importante qu'avec le test sur les émissions des  $\text{NO}_x$  à l'exception du niveau à 988 hPa (figures 6.13b et 6.14b). Pour le reste du profil, ce test présente des résultats équivalents à la simulation assimilée.

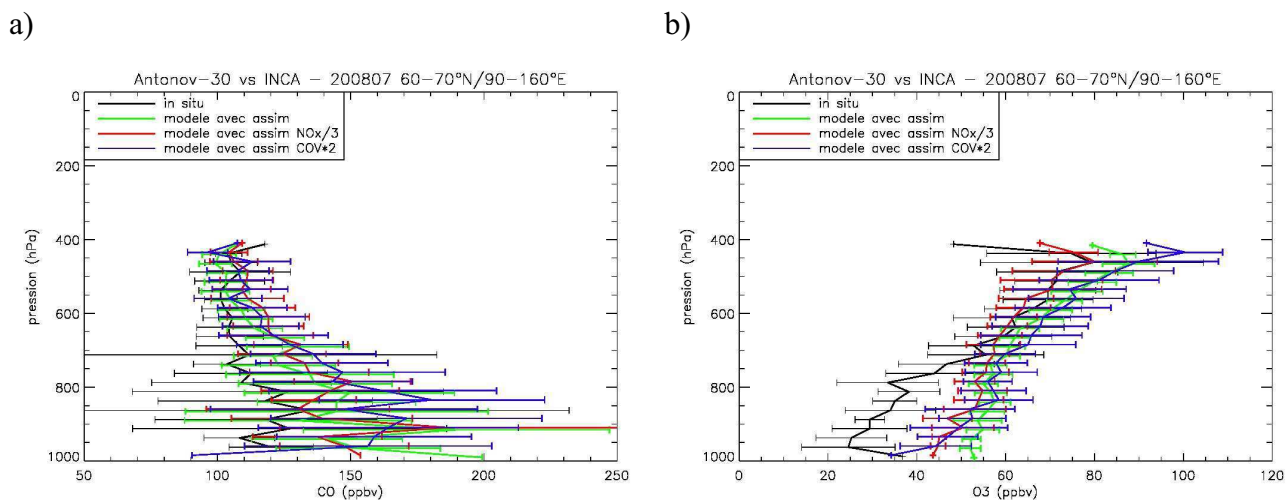


Fig. 6.13 – Profils de rapports de mélange de  $\text{CO}$  (a) et d' $\text{O}_3$  (b) pour les mesures *in situ* de l'Antonov-30 (noir), du modèle avec l'assimilation (vert), du modèle avec assimilation en réduisant les émissions de  $\text{NO}_x$  par 3 (rouge) et en augmentant les émissions de COV par 2 (bleu) en Sibérie pour la région  $60^\circ\text{N}$ - $70^\circ\text{N}$  et  $90^\circ\text{O}$ - $160^\circ\text{O}$  en juillet 2008.

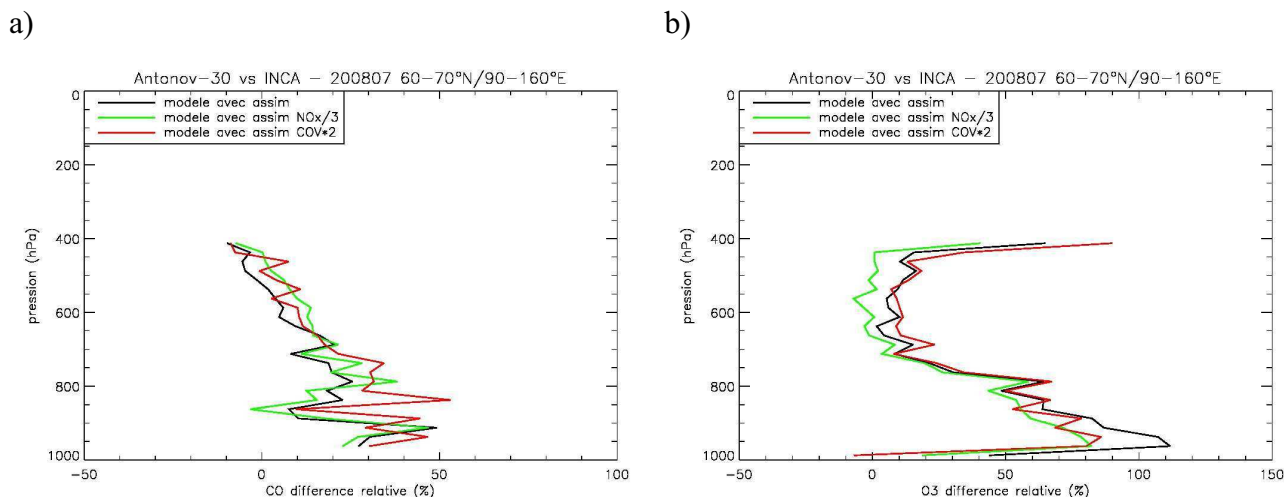


Fig. 6.14 – Différence relative des profils moyens de CO (a), d'O<sub>3</sub> (b), pour la 60°N-70°N et 90°O-160°O en juillet 2008 entre la simulation avec assimilation (noir), la simulation avec assimilation en réduisant les émissions de NO<sub>x</sub> en Sibérie par 3 (vert), en augmentant les émissions de COV en Sibérie par 2 (rouge) et les mesures *in situ* du Falcon-20. La différence relative est calculée comme pour la figure 6.9.

La figure 6.15 illustre les résultats de ce test sur la distribution des espèces mesurées par le Falcon-20 en Arctique, en le comparant encore avec le test sur les émissions des NO<sub>x</sub> en Sibérie. La figure 6.16, illustre les différences relatives pour les mêmes espèces.

Les effets les plus importants de ce nouveau test se voient sur la distribution de l'O<sub>3</sub> (entre 600 et 1000 hPa) (figures 6.15b et 6.16b) et du PAN (entre 300 et 800 hPa) (figures 6.15d et 6.16d). Avec ces deux espèces, ce nouveau test se situe globalement, au niveau accord avec les mesures *in situ* du Falcon-20, entre la version utilisant l'assimilation (la meilleure) et la simulation où les émissions de NO<sub>x</sub> en Sibérie sont divisées par 3 (celle qui dégrade le plus). Concernant le NO, le test sur les COV présente globalement des résultats similaires à la simulation utilisant uniquement l'assimilation (figures 6.15c et 6.16c). Pour le CO, ce test accroît légèrement le biais avec les mesures *in situ* sur tous les niveaux (figures 6.15a et 6.16a).

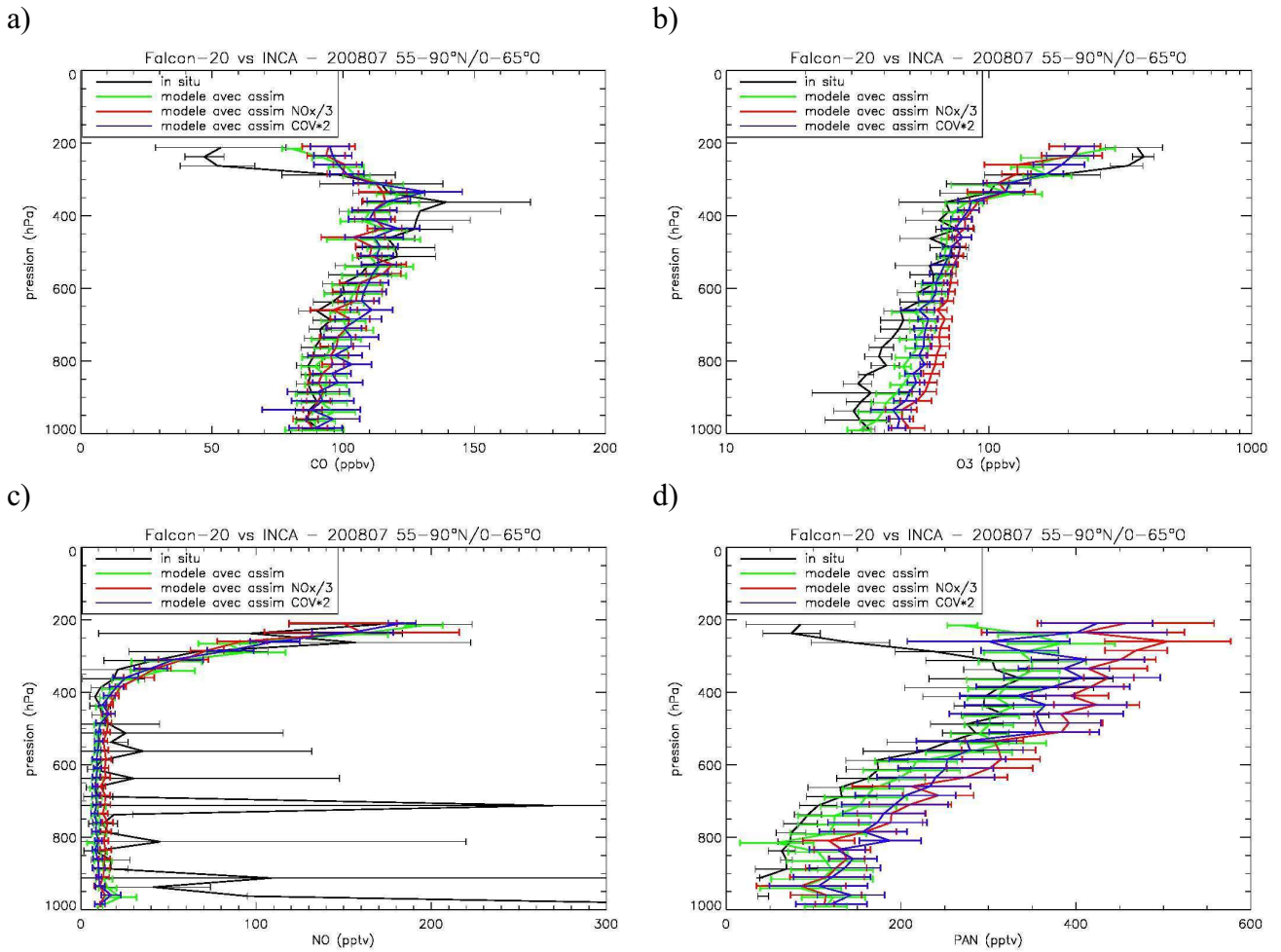


Fig. 6.15 – Profils de rapports de mélange de CO (a), d'O<sub>3</sub> en échelle logarithmique (b), de NO (c), de PAN (d) pour les mesures *in situ* du Falcon-20 (noir), du modèle avec assimilation (vert), du modèle avec assimilation en réduisant les émissions de NO<sub>x</sub> en Sibérie par 3 (rouge) et en augmentant les émissions de COV<sup>2</sup> en Sibérie par 2 (bleu) pour la région 55°N-90°N et 0°O-65°O en juillet 2008.

<sup>2</sup> Voir texte pour la liste complète des COV dont les émissions ont été modifiées.

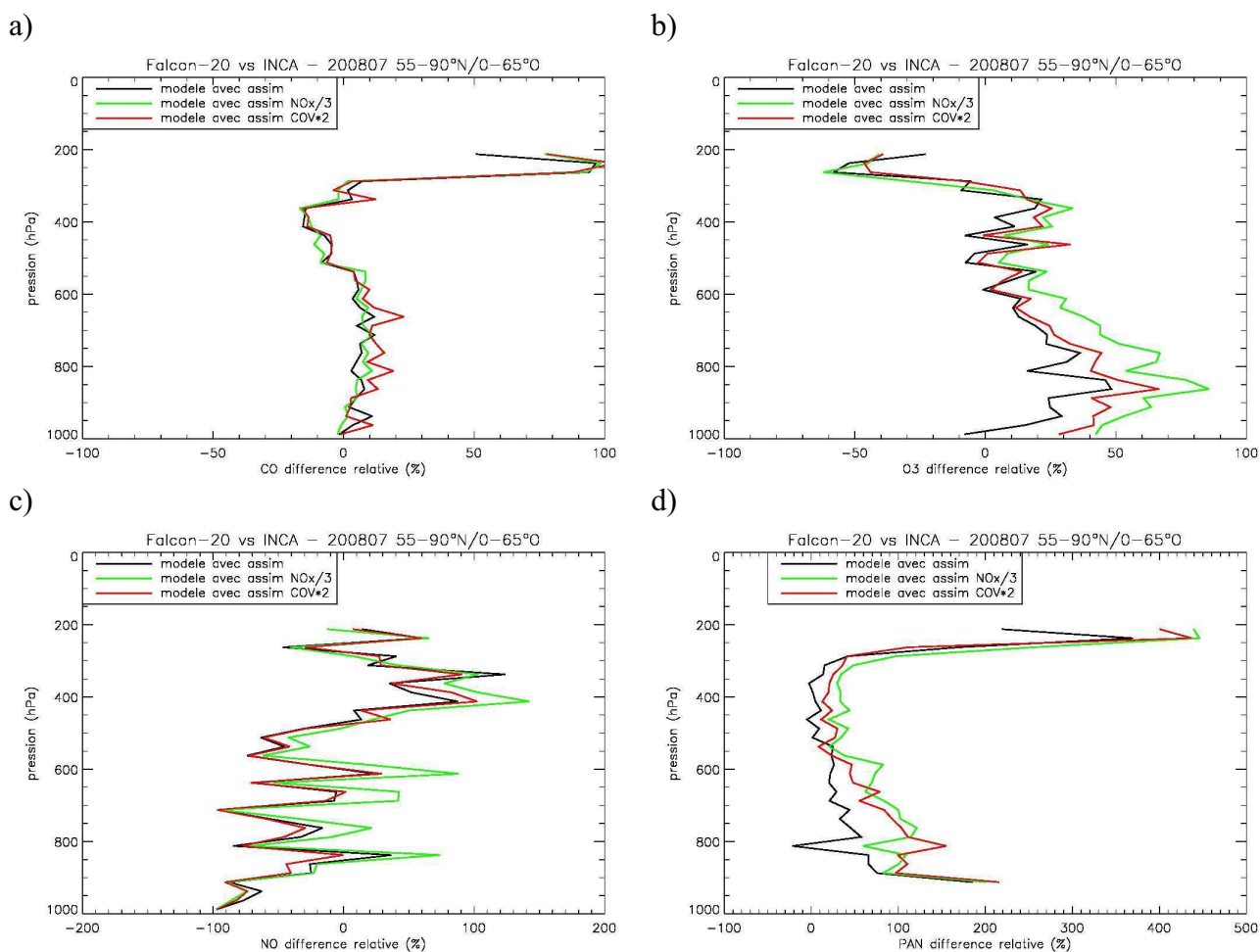


Fig. 6.16 – Différence relative des profils moyens de CO (a), d'O<sub>3</sub> (b), de NO (c) et de PAN (d) pour la région 55°N-90°N et 0°O-65°O en juillet 2008 entre la simulation avec l'assimilation (noir), la simulation en réduisant les émissions de NO<sub>x</sub> en Sibérie par 3 (vert), la simulation en augmentant les émissions de COV en Sibérie par 2 (rouge) et les mesures *in situ* du Falcon-20. La différence relative est calculée comme pour la figure 6.9.

## 6.4 La production nette d'ozone en Arctique

Avant d'analyser l'impact des feux de biomasse sur la production d'ozone en Arctique, il est important de voir comment LMDz-INCA modélise ce processus et si l'assimilation apporte une information supplémentaire.

En effet, les modèles simulent assez bien cette production nette même si des améliorations sont encore nécessaires au-dessus de la zone des feux. Par exemple dans le cadre du projet TOPSE, Emmons et al. (2003) ont pu montrer que deux modèles simulaient bien la production brute d'ozone au printemps. Néanmoins il est intéressant de regarder les différents termes guidant le bilan photochimique de l'O<sub>3</sub>. L'étude d'Emmons et al. (2003) montre que le bilan d'O<sub>3</sub> au printemps est notamment guidé par la photochimie et non par les intrusions stratosphériques, mais cette connaissance est limitée sur le bilan en été.

Dans le Chapitre 5 on a déjà noté que la contribution moyenne de l'assimilation était négligeable mais qu'elle pouvait dans certaines mailles du modèle avoir un impact plus large.

La figure 6.17 représente les variations quotidiennes de la production, destruction et production nette photochimiques d'ozone pour la région au Nord de 75°N en juillet 2008. On note que près de la surface, la production nette est toujours négative alors qu'elle est, à l'inverse, toujours positive pour les couches à environ 425 hPa et 318 hPa, et que l'assimilation n'apporte que peu de changements à part pour 318 hPa. De plus la production nette d'ozone présente une plus grande intensité à 318 hPa et notamment pour les 5 premiers jours (figure 6.17c et 6.18) atteignant un taux de 1.44 ppbv.jour<sup>-1</sup> le 5 juillet 2008. Cette valeur est comparable à un taux trouvé dans les panaches de feux de biomasse africains au-dessus de l'Atlantique dans la troposphère moyenne (Real et al., 2010) et plus important que dans les panaches au-dessus de l'Arctique venant des feux de forêts de l'été 2004 dans la haute troposphère (Pommier et al., 2008).

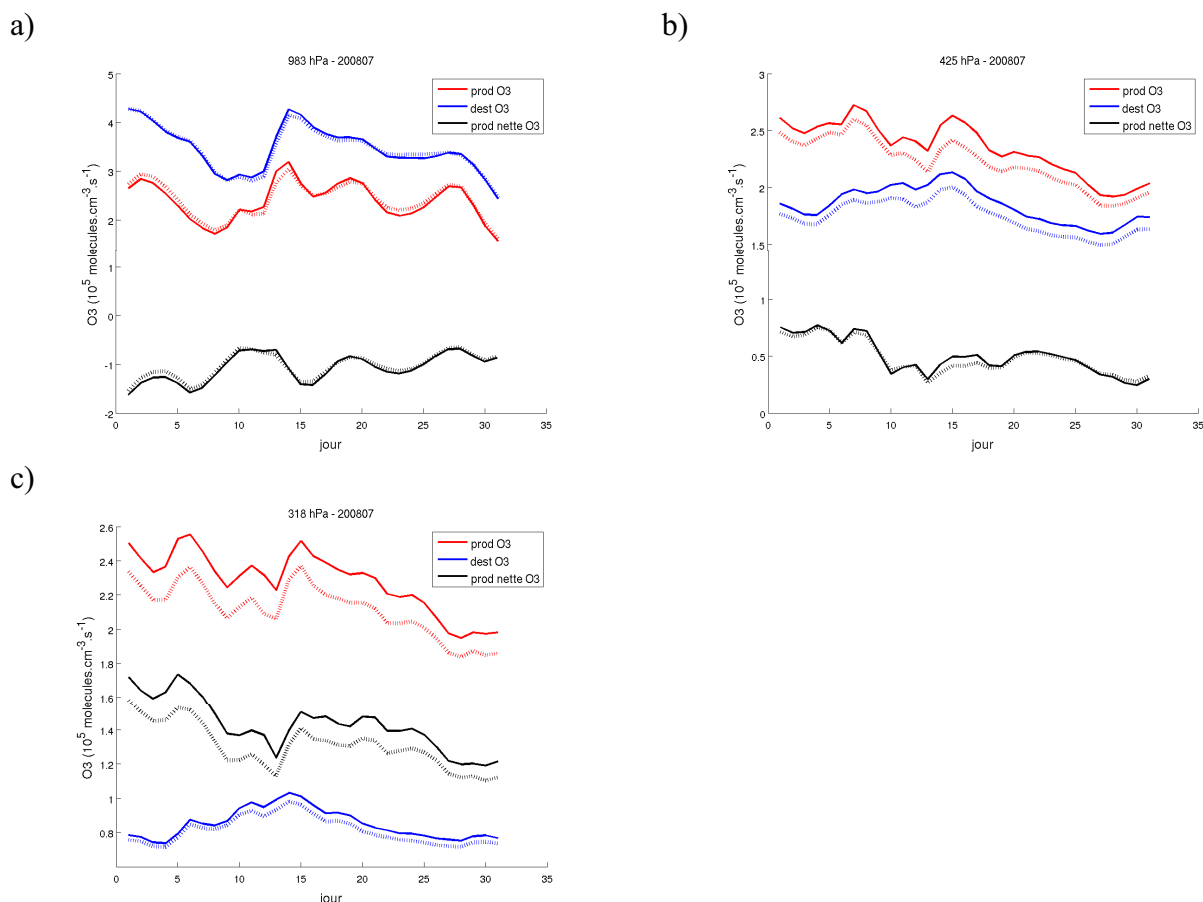


Fig. 6.17 – Variation sur juillet de la production (rouge), destruction (bleu) et production nette (noir) moyenne d'ozone entre 77°N et 90°N (mailles du modèle). La simulation avec assimilation est représentée par un trait continu et celle sans assimilation en pointillé, pour les niveaux 983 hPa (a), 425 hPa (b) et 318 hPa (c) du modèle.

Le léger biais positif dans la production nette d'ozone à ce niveau via l'assimilation est lié à une augmentation de la production d'ozone. La destruction se trouve inchangée. Malgré la faible différence relative négative observée sur la distribution de  $NO_x$  dans la région (cf. figure 5.30c), de l'ordre de 2.5%, l'augmentation de la production photochimique nette peut s'expliquer par une diminution plus importante de la distribution de l'OH (13%) et un bilan nul sur  $H_2O$  réduisant la destruction de l' $O_3$  (cf. équation 1.47).

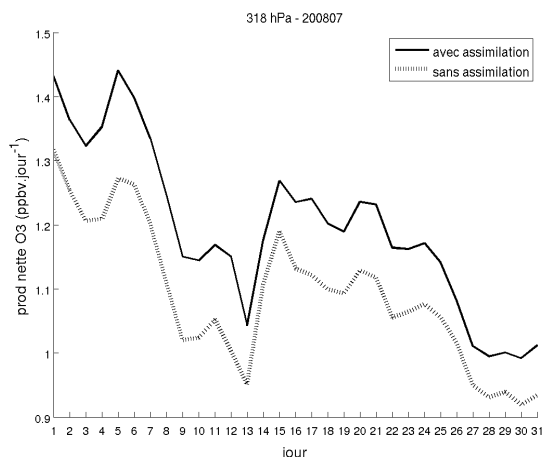
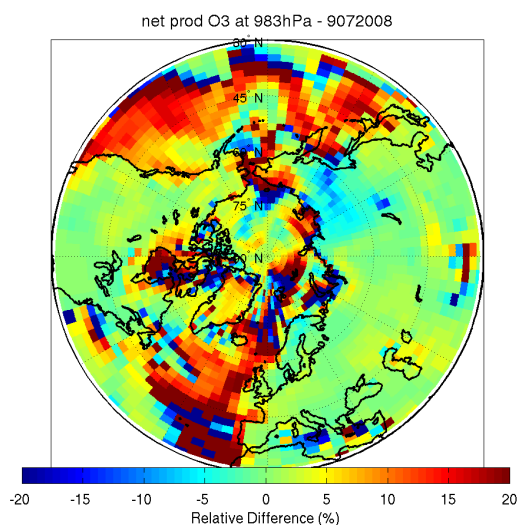


Fig. 6.18 – Variation sur juillet de la production nette moyenne d'ozone entre 77°N et 90°N (mailles du modèle) pour les simulations avec assimilation (trait continu), sans assimilation (trait en pointillés), au niveau 318 hPa du modèle.

La figure 6.19 représente la distribution de la différence relative de la production nette d'ozone pour le 9 juillet entre les versions avec et sans assimilation, durant un événement connu de transport asiatique au-dessus du Pôle (cf. figures 5.9 et 5.22) et décrit dans Sodemann et al. (2010). A la surface la différence relative présente une grande variabilité qui avait déjà été constatée sur la distribution mensuelle dans le Chapitre précédent (cf. figure 5.31). De plus, la différence relative atteint plus de 27% près du Pôle (latitude > 80°N) à 318 hPa, dans la zone du panache. Cette augmentation pourrait être liée à une production durant le transport du panache. En parallèle une forte signature est aussi observée en dehors de la zone du panache au dessus de l'Arctique canadien (60°N-75°N, 70°O-100°O). Elle pourrait donc être liée à des intrusions de masses stratosphériques. Néanmoins, en regardant les anti-corrélations O<sub>3</sub>/CO obtenues lors de l'assimilation (figure 6.20), on voit qu'il s'agit pour ces deux régions d'ozone stratosphérique (caractérisé par peu de CO et beaucoup d'ozone) expliquant la plus forte production nette d'O<sub>3</sub> à ce niveau.

a)



b)

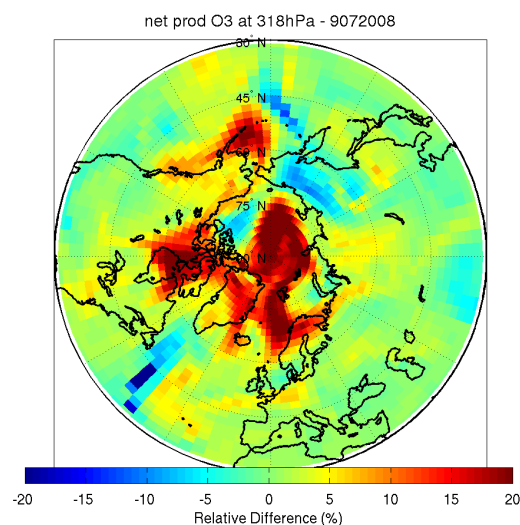


Fig. 6.19 – Cartes de différences relatives entre les simulations avec et sans assimilation le 9 juillet pour la distribution de la production nette d'ozone aux niveaux 983 hPa (a) et 318 hPa (b) du modèle.



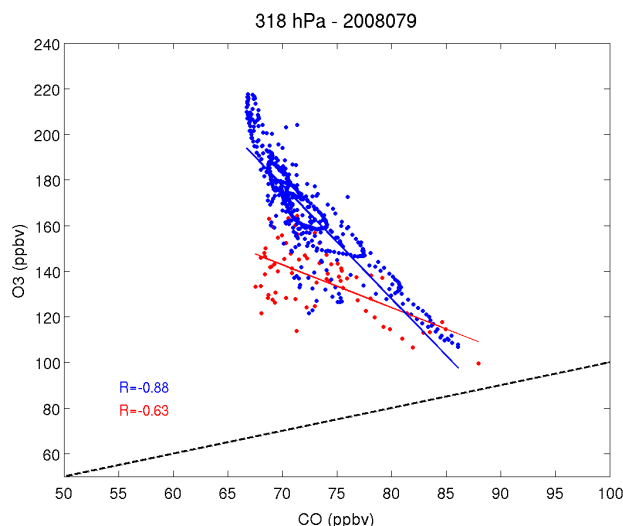


Fig. 6.20 – Corrélation au-dessus de l'Arctique canadien (rouge) et du Pôle (bleu) des rapports de mélange d'O<sub>3</sub> et de CO de la simulation assimilée le 9 juillet 2008. Les droites rouge et bleue correspondent aux régressions linéaires entre les rapports de mélange d'O<sub>3</sub> et de CO pour chacune des deux régions et la droite en pointillés noirs à la droite théorique de pente (1:1).

## 6.5 Transport à longue distance entre les 4 et 7 juillet 2008

Les tests précédents de sensibilité sur les émissions ont pu montrer l'influence sibérienne sur la formation de la pollution en Arctique mais comme décrit précédemment, les mécanismes de production chimique restent difficiles à quantifier.

Ici nous nous focalisons sur un cas de transport lagrangien entre deux vols, ceux du DC-8 le 4 juillet et de l'ATR-42 le 7 juillet 2008 (figure 6.21a). En effet de nombreuses études ont déjà utilisées cette méthode afin de caractériser les émissions et connaître l'origine de la pollution. Ainsi l'étude de Real et al. (2007) a pu démontrer le lien entre l'ozone mesuré au-dessus de l'Atlantique Nord et les feux de forêts en Alaska durant l'été 2004, en utilisant un modèle lagrangien comme CiTTyCAT (Cambridge Tropospheric Trajectory model of Chemistry and Transport), ou encore l'étude d'Auby et al. (2010) qui a pu découvrir des coefficients de diffusion dans la troposphère Arctique inférieurs à  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en utilisant le modèle de Pisso et al. (2009).

Nous nous intéressons ici au DC-8 qui a volé dans la zone des feux dans l'état canadien du Manitoba (figure 6.21b). IASI n'apporte que peu d'informations et de co-localisations vu la forte concentration de nuages au-dessus de la zone du vol (figure 6.22). L'avion a mesuré un pic de CO proche de 400 ppbv (figure 6.23), ainsi que beaucoup de PAN ( $> 2 \text{ ppbv}$ ) et de COV (quelques ppbv) (Law et al., 2010) et une quantité modérée d'O<sub>3</sub> ( $\sim 50\text{-}55 \text{ ppbv}$ ). L'ATR-42 a volé vers le Sud du Groenland et la signature de CO fut proche de 130 ppbv.

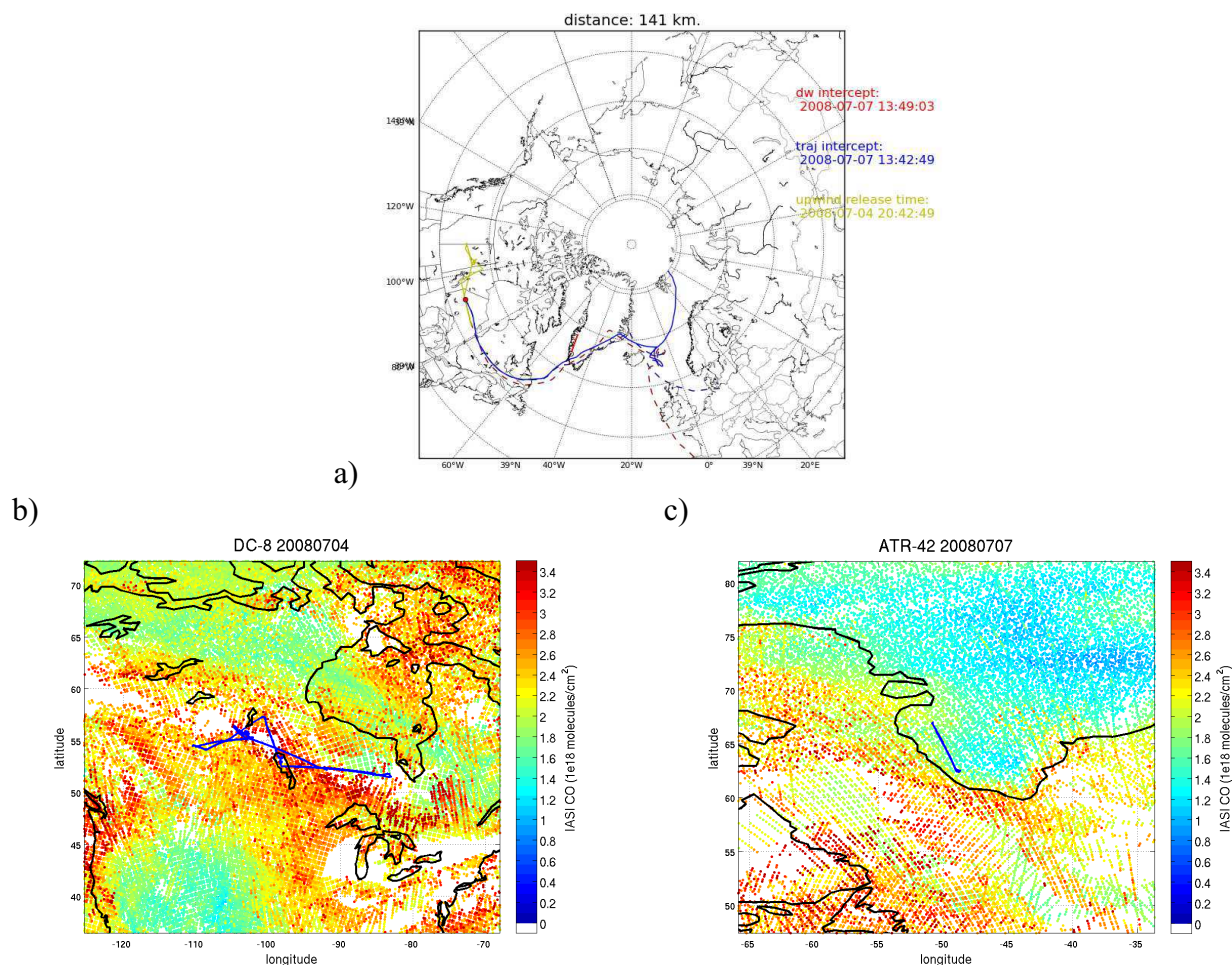


Fig. 6.21 – Trajectoire lagrangienne (courbe bleue) entre les vols du DC-8 le 4 juillet (trait jaune) et de l'ATR-42 le 7 juillet (trait rouge) calculée par FLEXTRA (J. Burkhardt, NILU) (a). Distributions des observations de colonnes totales de CO de l'instrument IASI dans la zone des vols du DC-8 (b) et de l'ATR-42 (c). Superposée aux observations IASI, la trace des vols sont tracées sur les cartes (a) et (b) en bleue.

Ce cas lagrangien est intéressant car lors de l'arrivée du panache de feux au-dessus du Groenland, l'avion français a, en plus de mesurer des maxima de CO, observé des concentrations d'ozone proches des 55 ppbv au maximum. Néanmoins pour être certains qu'il s'agisse d'une production photochimique d'ozone durant le transport du panache, il serait nécessaire d'utiliser un modèle du type lagrangien comme CiTTyCAT. D'autant que lorsqu'on regarde les observations satellitaires IASI co-localisées selon les critères utilisés dans le Chapitre 4 ( $[\pm 0.2^\circ; \pm 1h]$ ) et les mesures lidar à bord de l'ATR-42, on constate que l'avion a volé près d'une zone d'intrusion stratosphérique (figures 6.24a et b). L'instrument IASI permet d'avoir une vision globale de la région vu son balayage important de la zone (figure 6.24c). La différence dans le nombre d'observations entre le CO et l'O<sub>3</sub> est liée notamment à la différence de filtrage des données nuageuses (seuil de 25% et de 13% respectivement). En effet le seuil n'est pas le même dans l'inversion à cause de l'impact plus important de la vapeur d'eau et donc des nuages sur la bande d'absorption de l'ozone.



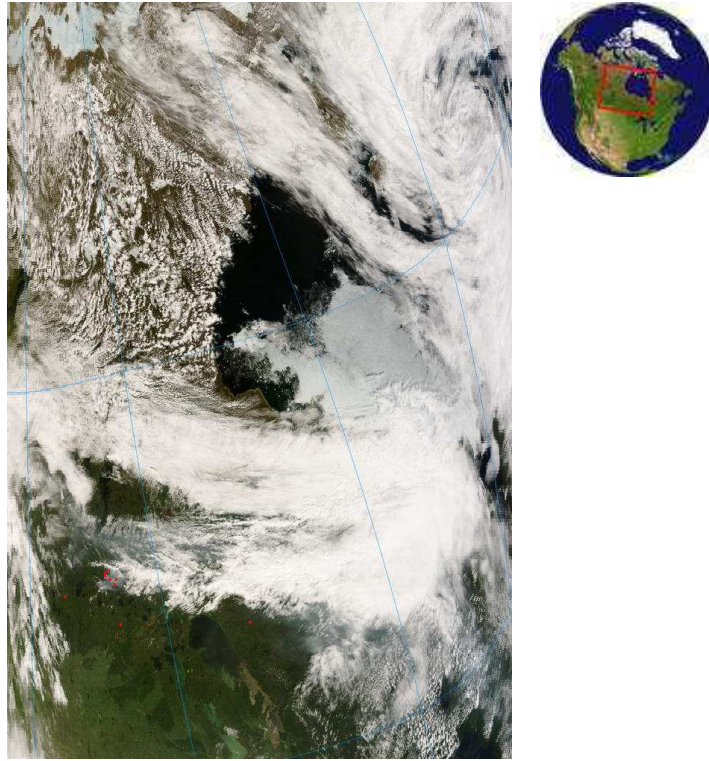
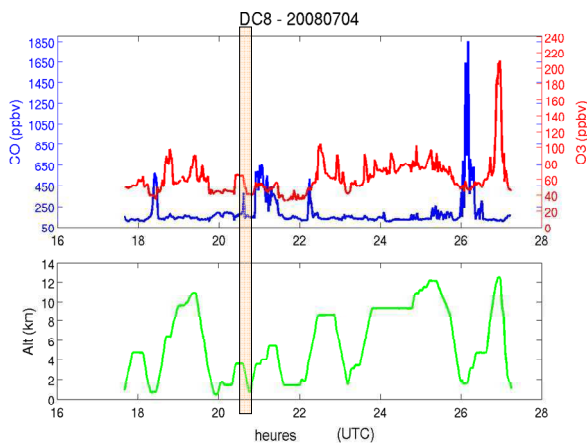


Fig. 6.22 – Image de l'instrument satellitaire AQUA/MODIS au-dessus du Canada le 4 juillet 2008 à 17:35 UTC, correspondant approximativement au vol du DC-8. Les feux sont notés sur l'image avec des points rouges. L'encadré rouge en haut à droite met évidence le lieu de la prise de vue sur le continent nord-américain (source NASA : <http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov/realtime/2008186/>).

a)



b)

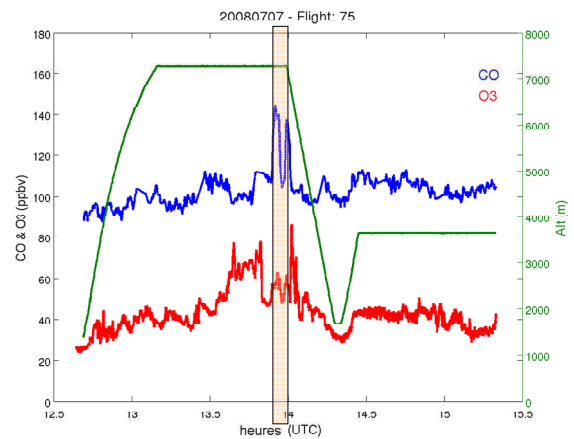


Fig. 6.23 - Mesures des rapports de mélange du CO (bleu) et de l'O<sub>3</sub> (rouge) *in situ* le long des vols du DC-8 le 4 juillet (a) et de l'ATR-42 le 7 juillet (b). Les courbes vertes représentent les altitudes de chaque avion. Les zones colorées correspondent aux parties du vol qui sont corrélées de manière lagrangienne.

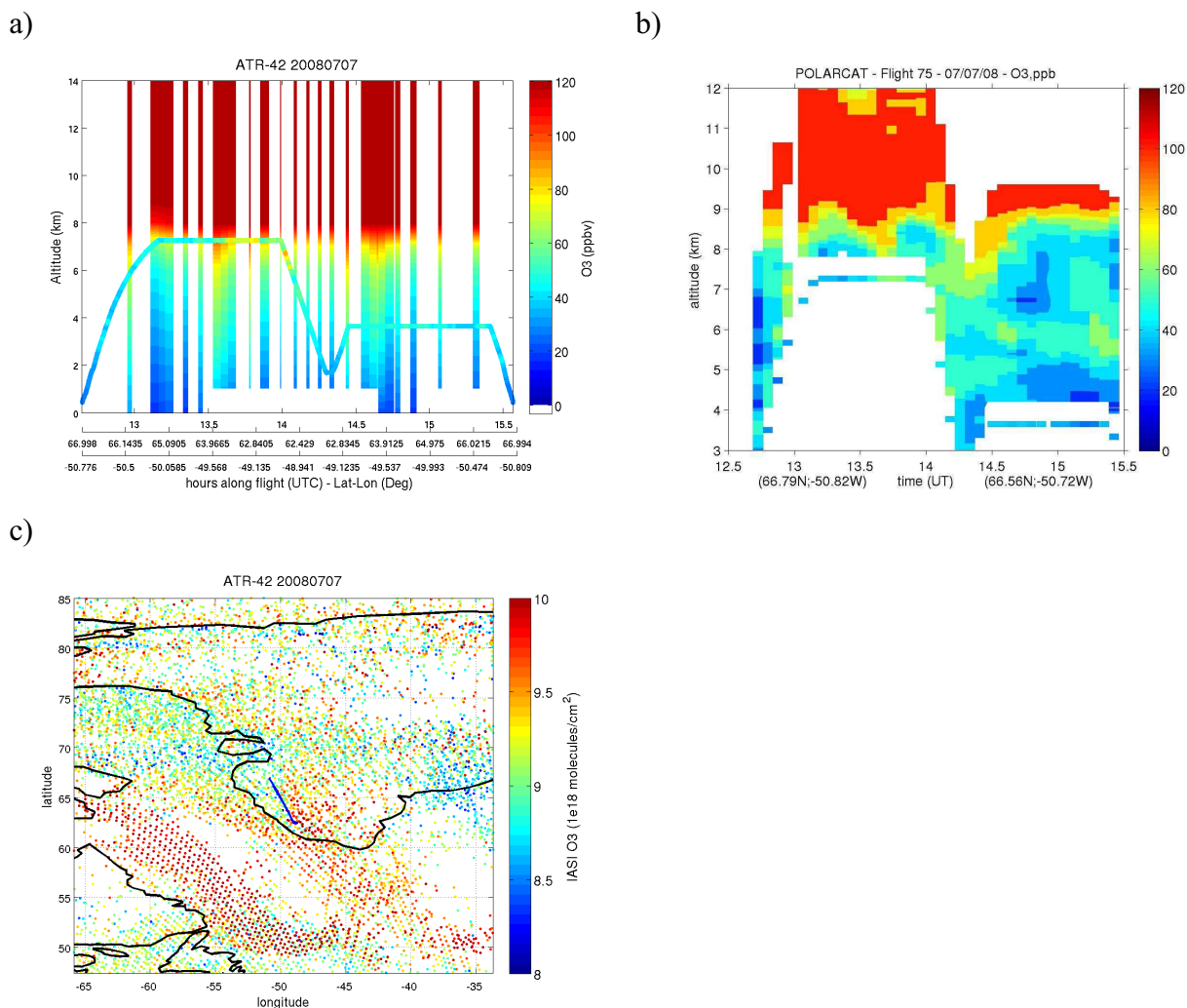


Fig. 6.24 – Coupes verticales le long du vol de l'ATR-42 le 7 juillet représentant à gauche l'O<sub>3</sub> *in situ* (courbe) et mesuré par IASI (distribution verticale) (a), et mesuré par le lidar (G. Ancellet) (b). Les rapports de mélange en O<sub>3</sub> mesurées *in situ* et par lidar sont tracés en fonction de l'altitude et du temps UTC le long du vol. La distribution d'O<sub>3</sub> IASI est co-localisée selon le critère [ $\pm 0.2^\circ$ ;  $\pm 1$ h]. Carte de la distribution des colonnes totales d'O<sub>3</sub> IASI pour le 7 juillet 2008 (c). Superposée aux observations IASI, la trace du vol de l'ATR-42 est tracée sur la carte en bleue.

Cette intrusion stratosphérique est observée par les deux instruments vers 13:30 UTC, à une altitude entre 5 et 7 km pour IASI et 8-9 km pour le lidar et semble en accord avec la cartographie des champs de pressions le long du vol du modèle de trajectoires RDF sur 2.75 jours (Reverse Domain-Filling) (S. Arnold, U. Leeds) (figure 6.25). De plus en regardant le niveau de production photochimique nette d'ozone dans la maille du modèle correspondante (à 425 hPa), on trouve une valeur élevée de  $2.64 \times 10^5$  molécules.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> ( $\sim 1.77$  ppbv/jour) et plus importante que dans l'étude Law et al. (2010) calculant  $\sim 1$  ppbv/jour. Cette zone se répartie sur l'ensemble de la pointe Sud du Groenland (figure 6.26). On constate aussi que IASI observe pour une seconde fois avant 14:30 UTC et le lidar après 14:30 UTC durant le chemin du retour de l'avion, la même intrusion de masses d'air stratosphériques (figures 6.24a et b).

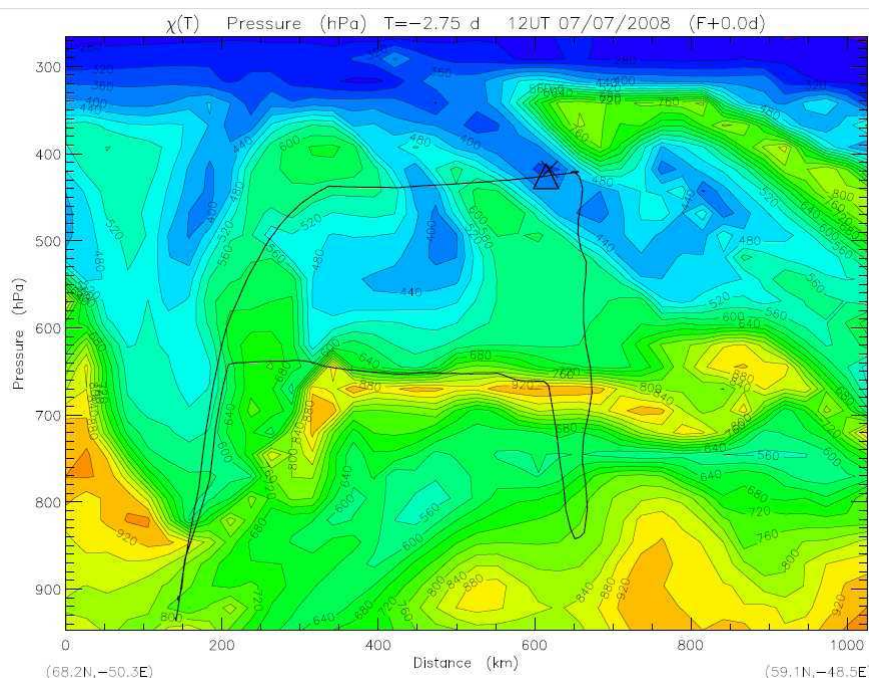


Fig. 6.25 – Coupe verticale du champ de pression le long du vol de l'ATR-42 (trait noir) le 7 juillet 2008 calculé par le modèle RDF avec des rétro-trajectoires sur 2.75 jours. La zone du vol corrélée avec le panache canadien de manière lagrangienne est notée avec le triangle (S. Arnold, U. Leeds).

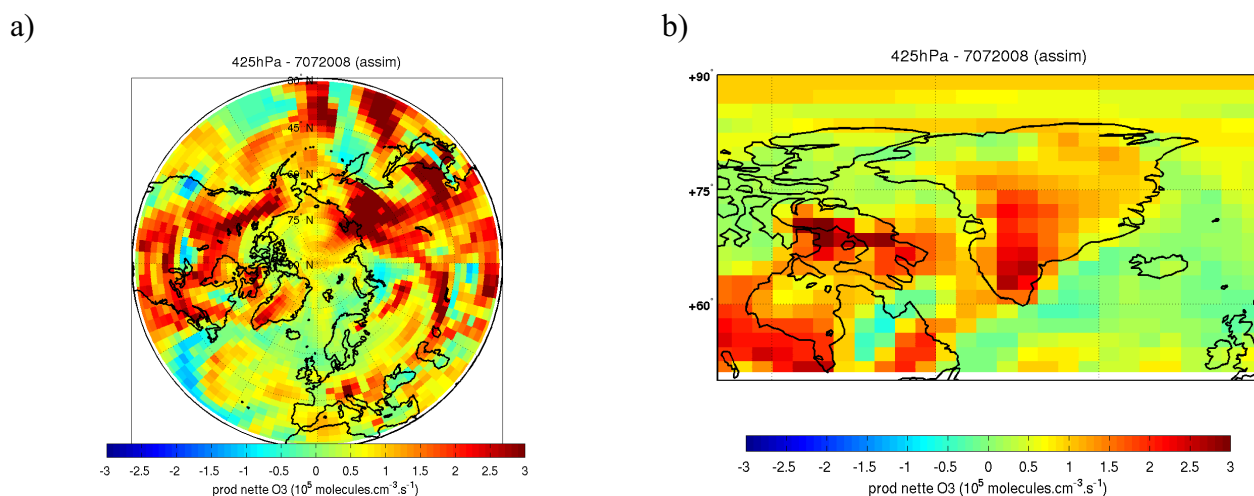


Fig. 6.26 – Distribution vue du Pôle (a) et au-dessus du Groenland (b) au niveau 425 hPa du modèle de la production photochimique nette d'ozone le 7 juillet 2008 avec la simulation utilisant l'assimilation.

Le 7 juillet, l'avion du DLR, le Falcon-20, a volé dans la même zone que l'ATR-42 et une portion du vol est aussi corrélée avec celui du DC-8. Ce vol du Falcon-20 est décrit dans le Chapitre 4 (section 4.3.2). La différence est que la partie de la masse d'air corrélée de façon lagrangienne avec le Falcon-20 a été échantillonnée dans la couche limite et que la concentration en ozone au-dessus du Canada est cette fois-ci autour de 40 ppbv (Law et al., 2010). Cela signifie que le 7 juillet, le panache observé au-dessus des feux au Manitoba 3 jours auparavant, a été échantillonné par l'ATR-42 et que la masse d'air environnante de ce panache a été ensuite détectée dans la haute troposphère par le Falcon-20 (figure 6.27). On note que cette fois-ci, l'ozone n'est que de 40 ppbv dans la zone concernée par la trajectoire lagrangienne, montrant que la destruction d'ozone durant le transport est limitée.

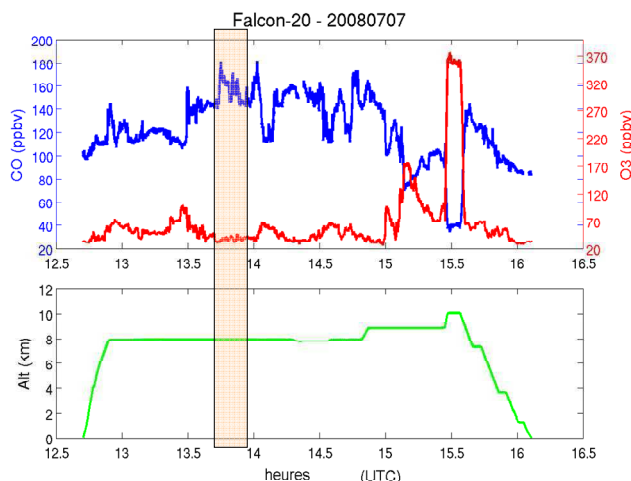


Fig. 6.27 - Mesures des rapports de mélange du CO (bleu) et de l'O<sub>3</sub> (rouge) *in situ* le long du vol du Falcon-20 le 7 juillet. L'altitude de l'avion est représentée avec la courbe verte. La zone colorée correspond à la partie du vol corrélée avec celle du DC-8 le 4 juillet.

Par contre dans ce cas-ci, IASI ne nous permet pas de nous fournir d'information supplémentaire vu le peu de points co-localisés dans la zone du vol corrélée avec la trajectoire lagrangienne (vers 14 UTC ~ 11 LT) (figure 6.28).

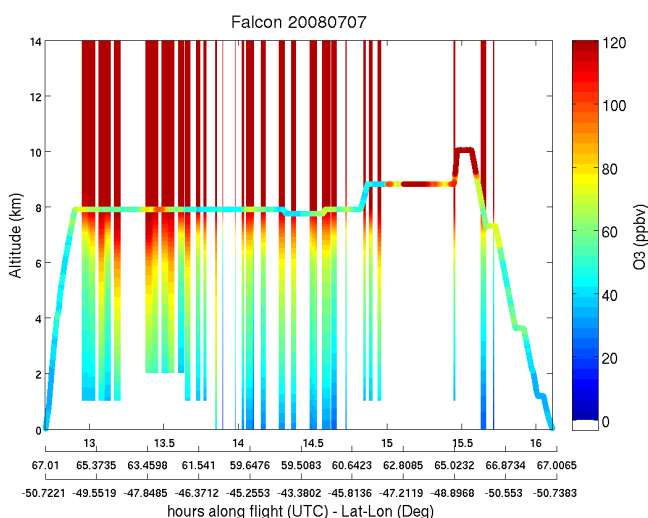


Fig. 6.28 – Coupe verticale le long du vol du Falcon-20 le 7 juillet représentant les concentrations d'O<sub>3</sub> *in situ* (courbe) et mesuré par IASI (distribution verticale). L'O<sub>3</sub> *in situ* est tracé en fonction de l'altitude en fonction du temps UTC le long du vol. La distribution d'O<sub>3</sub> IASI est co-localisée selon le critère [ $\pm 0.2^\circ$ ;  $\pm 1h$ ].

En se basant sur la simulation utilisant l'assimilation, on constate que le modèle a du mal à modéliser ces concentrations d'O<sub>3</sub> pour les deux vols au Groenland (figure 6.29). Les valeurs d'O<sub>3</sub> du modèle sont trop importantes par rapport à celles des observations sauf pour les fortes signatures vers 15:15 UTC et 15:30 UTC lors du vol du Falcon-20 où elles sont largement sous-estimées. La zone du vol située principalement dans l'UTLS peut expliquer la difficulté de LMDz-INCA à modéliser les concentrations d'O<sub>3</sub> à ces niveaux. Le CO assimilé est globalement en meilleur accord avec les observations (figure 6.30) que le modèle sans assimilation, lié à la meilleure sensibilité de IASI à ces niveaux (cf. Chapitre 5). Mais la simulation avec l'assimilation n'arrive pas à décrire le pic de CO lors du vol de l'ATR-42 ni la baisse de sa signature vers 15:30 UTC lors du passage du



Falcon-20 dans une masse d'air stratosphérique.

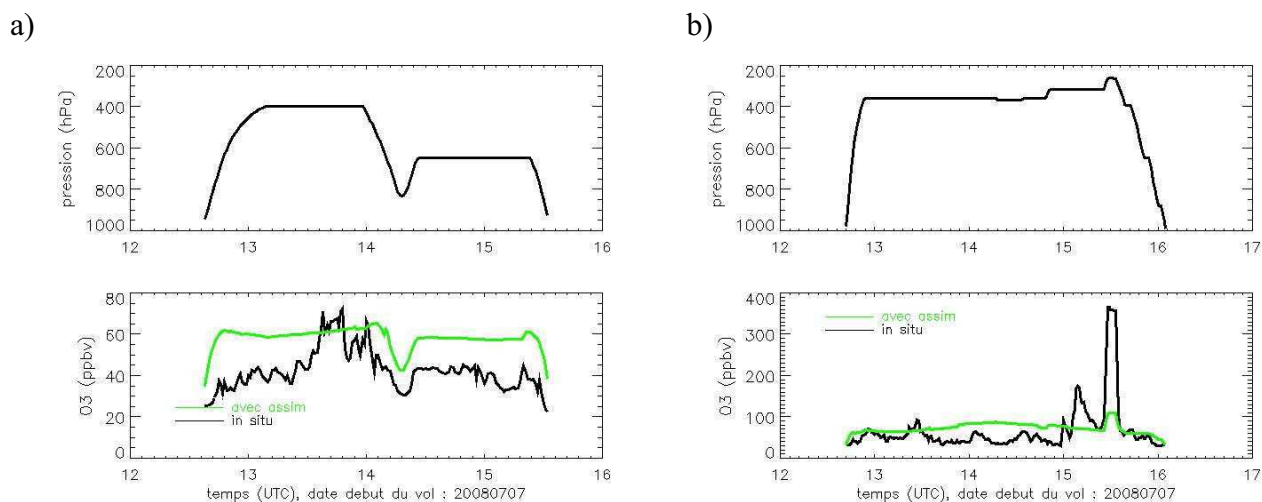


Fig. 6.29 – Haut : Variation de la pression le long des vols de l'ATR-42 (a) et du Falcon-20 le 7 juillet (b). Bas : Variation du rapport de mélange de l'O<sub>3</sub> *in situ* (noir), de l'O<sub>3</sub> du modèle avec assimilation (vert) le long de ces vols.

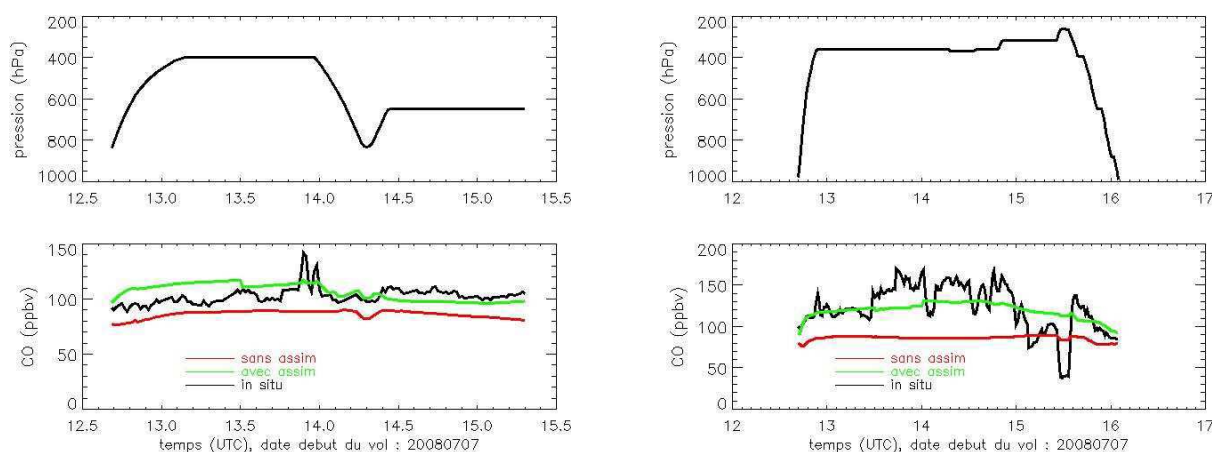


Fig. 6.30 – Haut : Variation de la pression le long des vols de l'ATR-42 (a) et du Falcon-20 le 7 juillet (b). Bas : Variation du rapport de mélange du CO *in situ* (noir), du CO du modèle avec assimilation (vert) et du CO du modèle sans assimilation (rouge) le long de ces vols.

## 6.6 Résumé et conclusions

Ce Chapitre nous a permis de faire un bilan sur la modélisation des distributions des gaz traces dans LMDz-INCA, aussi bien dans les régions sources comme le Canada et la Sibérie, qu'au-dessus de l'Arctique. Cette étude s'est focalisée sur l'impact des feux de biomasse sur la formation et le transport de la pollution observée en Arctique et s'est basée sur la simulation présentée dans le Chapitre 5, tenant compte de l'assimilation des données journalières de CO de l'instrument IASI.

Ainsi j'ai pu constater que le modèle LMDz-INCA confirmait les difficultés des modèles globaux à bien modéliser les concentrations des polluants en Arctique. En effet LMDz-INCA prévoyait trop d'ozone (50% dans la basse troposphère et jusqu'à 125% à 260 hPa) au-dessus des

feux au Canada. Aux hautes latitudes, le modèle prévoit encore 50% d'O<sub>3</sub> en trop par rapport aux mesures *in situ* mais cette différence s'estompe dans la troposphère libre. Elles peuvent aussi bien être liées à une trop forte production d'O<sub>3</sub> dans le modèle, qu'à un dépôt sec trop faible ou qu'à une mauvaise simulation du mélange avec les masses d'air dans la CLA. On retrouve les plus fortes différences dans la haute troposphère (200%) sans doute liées à la difficulté pour le modèle de bien prévoir les STE.

Les distributions du NO et des NO<sub>x</sub> du modèle au-dessus du Groenland et des feux de forêts boréales au Canada connaissent les mêmes différences avec les mesures *in situ*. Il est toutefois difficile de noter une véritable tendance mais les concentrations présentent de fortes différences. La distribution de PAN est sous-estimée (atteignant 92 %) au-dessus des feux alors qu'elle est en meilleur accord avec les mesures (différences inférieures à 29 % entre 300 et 700 hPa) aux hautes latitudes même si elle présente de plus larges différences à la tropopause (369% à 250 hPa). Ce relatif bon accord en Arctique reste difficilement explicable à cause de la mauvaise modélisation au-dessus des zones sources illustrant notre mauvaise compréhension de leur émission au-dessus des feux de forêts. En parallèle, la distribution de l'HNO<sub>3</sub> est largement surestimée (pic à 4000% de différence) au-dessus de feux canadiens pouvant expliquer les trop fortes concentrations en O<sub>3</sub>.

En se rappelant que l'étude s'est focalisée principalement sur l'impact des émissions des feux de forêts sibériennes sur la pollution en Arctique, ce Chapitre nous a aussi permis de voir que leur rôle était important. Néanmoins les différents tests de sensibilités, aussi bien sur les émissions des NO<sub>x</sub> (en Amérique du Nord et en Sibérie) que sur celles des COV (en Sibérie) mais en ne tenant pas compte des NO<sub>y</sub>, ne nous permettent pas de mieux modéliser la variabilité de l'O<sub>3</sub> ou du PAN en Arctique. A noter que ces tests sur les émissions ont été effectués sans distinction d'origine (anthropique ou naturelle). La réduction des émissions des NO<sub>x</sub> par 3 en Sibérie engendre un accroissement des différences avec les mesures aux hautes latitudes par rapport à la simulation assimilée. La différence en Arctique avec les mesures d'O<sub>3</sub> atteint 85% à 850 hPa et on note une dégradation de près de 50% par rapport au même test au-dessus des feux canadiens pour le PAN entre 700 et 900 hPa. Cependant ce test améliore l'accord, déjà bon, avec les mesures *in situ* d'O<sub>3</sub> dans la troposphère libre en Sibérie. L'augmentation par 2 des COV en Sibérie engendre, à moindre mesure que pour le test sur la réduction des NO<sub>x</sub>, une accentuation des différences avec les mesures *in situ* en Arctique et ne modifie que légèrement les profils au-dessus de la Sibérie.

Enfin, lors du transport du panache canadien au Groenland, entre les 4 et 7 juillet 2008, cette étude nous montre la limite pour le modèle et pour IASI de bien identifier une production d'ozone. En effet les données O<sub>3</sub> de IASI ont été utilisées ici. IASI fournit une très bonne information spatiale sur la distribution en ozone mais présente une précision verticale limitée, notamment au niveau de la tropopause. Malgré la corrélation avec le panache feu mesuré par le DC-8, il est fort probable que la signature élevée en ozone détectée lors du vol de l'ATR-42 au-dessus du Groenland soit principalement liée à des intrusions de masses d'air stratosphériques. Il serait judicieux de compléter cette étude par l'utilisation de traceurs dans LMDz-INCA pour mieux identifier les sources, qu'elles soient anthropiques ou naturelles. De plus cette étude pourrait être approfondie en utilisant les sorties du modèle définissant le dépôt sec ou encore les flux de masses d'air stratosphériques. Egalement, afin de vérifier notre hypothèse sur les intrusions stratosphériques, on pourrait utiliser un modèle lagrangien comme CiTTyCAT. Ce modèle permet de modéliser les phénomènes de mélange, de dépôts (sec et humide), ... ce qui pourrait détailler l'étude sur le bilan en O<sub>3</sub>.





## Chapitre 7

### Conclusions générales et perspectives

Les travaux de ma thèse ont pour but de contribuer à améliorer la compréhension du transport de la pollution (via le monoxyde de carbone) et des mécanismes chimiques de formation de polluants secondaires (comme l'ozone ou le PAN) dans la troposphère arctique et plus particulièrement d'étudier l'impact des feux de forêts boréales sur cette pollution. Mon étude s'est aussi attachée à déterminer la contribution des différentes régions sources sur la pollution en Arctique. C'est dans ce cadre que j'ai été amené à utiliser les nouvelles observations de monoxyde de carbone fournies par l'instrument satellitaire IASI et à analyser leurs performances dans la région Arctique. Pour mener ces études, j'ai aussi utilisé les données collectées par les avions instrumentés lors des campagnes de l'Année Polaire Internationale, POLARCAT, au printemps et en été 2008. Dans ce travail, je me suis attaché à effectuer :

- Une analyse approfondie des performances des produits CO de l'instrument IASI en Arctique. Cette validation a été réalisée en termes de profils de rapports de mélange et de colonnes totales. L'étude s'est aussi attachée à démontrer la différence des performances de l'instrument selon le type de surface et selon les saisons (printemps et été), mettant ainsi en évidence des différences de sensibilité verticale, notamment près de la surface (Chapitre 4).

- Une étude sur l'impact de l'assimilation des observations quotidiennes de CO IASI dans le modèle global LMDz-INCA pour la simulation d'événements de pollution dans la troposphère arctique. Cette étude a été réalisée avec une simulation courte durant l'été 2008 (de mai à juillet) basée sur la méthode du filtre de Kalman (Kalman, 1960) (Chapitre 5). Les simulations du modèle LMDz-INCA ont été effectuées avec les émissions mensuelles d'AR5 (Lamarque et al., 2010), GFEDv2 (Van der Werf et al., 2006) et biogéniques de Lathière et al. (2006), préparées au LSCE. Le travail d'assimilation a été effectué en collaboration avec la société NOVELTIS et basé sur l'étude de Klonecki (2009).

- Une caractérisation des sources de pollution en Arctique en se focalisant sur le rôle des feux de biomasse. Pour cette analyse j'ai effectué des tests de sensibilité dans LMDz-INCA sur les émissions des NO<sub>x</sub> au-dessus de deux régions sources (Amérique du Nord et Sibérie) et de certains COV en Sibérie. Cette étude s'est aussi intéressée à un cas de transport lagrangien d'un panache de pollution émis par un incendie de forêt boréale canadienne au-dessus du Groenland entre les 4 et 7 juillet 2008 (Chapitre 6).

Ainsi mon étude a permis d'éclairer certains points :

- *Les mesures satellitaires de CO de l'instrument IASI peuvent elles fournir des informations supplémentaires sur la distribution du CO au-dessus des régions sources et des panaches de pollution transportés en Arctique ?*

Le Chapitre 4 nous a permis de mettre en évidence l'utilité de telles observations et d'établir les performances de celles-ci pour la détection de panaches de pollution transportés en Arctique. En effet, l'instrument IASI, qui sonde l'atmosphère en visée au nadir depuis l'orbite polaire, a pu démontrer son efficacité sur le suivi des panaches de pollution riche en CO grâce à sa bonne

couverture spatiale (Pommier et al., 2010). Ainsi IASI a pu détecter le transport de panache de pollution nord-américaine aussi bien au-dessus de l'Océan Atlantique, qu'asiatique, traversant soit directement le Pôle pour atteindre les côtes Nord du Groenland (Sodemann et al., 2010) ou traversant l'Océan Pacifique, atteignant la côte Ouest du continent nord-américain. De plus, malgré sa sensibilité verticale limitée en particulier dans la couche limite, IASI peut détecter de fortes signatures de CO près de la surface, comme au-dessus des sources d'émissions durant des incendies de forêts en Amérique du Nord ou comme lors d'un événement d'émissions intenses le 11 juillet 2008 en Sibérie décrit dans Paris et al. (2009).

Pour étudier la pertinence de telles observations, mon étude s'est aussi focalisée sur une comparaison systématique avec les mesures effectuées *in situ* par les avions impliqués dans le projet POLARCAT. Les produits CO colonnes totales dérivés des observations IASI avaient déjà été analysés dans les travaux de George et al. (2009), indiquant un bon accord avec les mesures effectuées par d'autres sondeurs satellitaires infrarouges (biais moyen de 7%). D'autre part l'étude de Turquety et al. (2009) a pu montrer la capacité de IASI à détecter spatialement la distribution de CO émis lors des feux de forêts en Grèce en 2007. Mais ces études ne s'étaient pas encore intéressées à l'Arctique.

Mes travaux ont permis de montrer que les observations de CO de l'instrument IASI sont globalement en bon accord avec les mesures aéroportées *in situ*, montrant des performances similaires voire parfois meilleures par rapport à des exercices de validation précédents basés sur les observations d'autres sondeurs infrarouges aux moyennes latitudes. Dans cette étude les comparaisons ont été réalisées selon les avions, puisque les masses d'air échantillonnées avaient des origines diverses, et en regardant l'impact des types de surface dans les observations satellitaires. L'accord est globalement bon avec les mesures *in situ* durant le printemps 2008, avec des différences de l'ordre de 10 ppbv (17% de différence au maximum) pour les profils et de seulement 1-5% pour les colonnes totales. En été 2008, les différences atteignent 20% pour les profils. Ce biais est observé pour des altitudes inférieures à 8 km au-dessus des zones de pollution. Concernant les colonnes totales, les différences peuvent atteindre 12%. Néanmoins en été de meilleures corrélations sont atteintes pour les colonnes totales, entre 0.26 et 0.84 contre 0.15 à 0.74 au printemps. J'ai pu noter également que IASI était plus performant pour détecter les fortes signatures de CO au-dessus de la terre, plutôt qu'au-dessus de la banquise ou des surfaces enneigées. Ces surfaces du type glace/neige empêchent IASI d'avoir une bonne sensibilité près de la surface, liée à un contraste thermique faible. J'ai aussi pu montrer que durant le printemps les colonnes totales IASI étaient inférieures à celles associées aux mesures *in situ* lorsque que le coefficient de corrélation était supérieur à 0.5. Alors que c'était systématiquement l'inverse durant l'été.

- *L'assimilation des données CO de IASI dans un modèle global permet-elle d'améliorer notre connaissance des émissions influençant l'Arctique et du transport de la pollution vers cette région ?*

L'assimilation de données est un outil permettant de combiner de manière optimale l'information issue des observations avec celle du modèle. Ainsi le modèle LMDz-INCA a pu être utilisé comme un interpolateur spatial et temporel des colonnes de CO de l'instrument IASI (Chapitre 5).

L'assimilation des mesures de CO de IASI permet d'avoir un meilleur accord des champs du modèle avec les mesures de CO *in situ* des avions déployés durant POLARCAT, dans la troposphère libre. En effet la simulation de référence n'arrive pas à décrire les épisodes de fortes signatures de CO observées par les avions déployés durant POLARCAT. On a pu constater que la simulation basée sur l'assimilation permettait au modèle de simuler correctement les fortes signatures de CO

en Arctique. Ce fut le cas par exemple lors d'un vol le 9 juillet 2008 au-dessus du Pôle où l'avion (NASA DC-8) et IASI ont détecté un panache riche en CO venant d'Asie et correctement modélisé par LMDz-INCA avec l'assimilation.

A l'opposé, pour des niveaux compris entre la surface et 800 hPa, l'assimilation montre un impact négligeable et parfois dégrade l'accord avec les mesures *in situ*. Ceci est lié à la sensibilité verticale de l'instrument satellitaire, où son maximum se situe dans la troposphère libre. De plus ce biais entre la simulation assimilée et les mesures *in situ* s'accroît au-dessus des surfaces du type neige/glace à cause de la sensibilité limitée à ces altitudes pour ce type de surface, comme déjà évoquée durant l'exercice de validation (Pommier et al., 2010). Ceci montre que IASI est plus apte à aider à mieux modéliser les panaches de pollution dans la troposphère libre, qu'à contraindre les émissions dans les régions sources.

Des tests ont aussi été effectués sur l'utilisation de différents inventaires d'émissions (FLAMBE et « Fortems-Cheiney »), en se focalisant sur le rôle des feux de biomasse. J'ai ainsi pu constater que l'assimilation des observations IASI, en accord avec l'inventaire GFEDv2, a permis de mieux localiser la zone des feux nord-américains, qui étaient situés trop à l'Ouest du Canada dans l'inventaire FLAMBE. De plus, en comparant les résultats utilisant cet inventaire d'émissions et ceux de la simulation assimilée, j'ai pu voir que les émissions asiatiques étaient surestimées de 200% en juillet 2008. La surestimation des émissions de CO par les feux (dans FLAMBE) et l'augmentation globale du niveau de CO (dans « Fortems-Cheiney ») ne se traduisent pas par un meilleur accord avec les mesures *in situ* dans la troposphère arctique. Cela met en évidence la difficulté de créer des inventaires d'émissions proches de la réalité, sachant que ces mises à jour ne sont pas encore possibles en temps réel.

- *Quelles sont les régions sources de la pollution en Arctique ?*

L'utilisation conjointe des observations satellitaires IASI et *in situ* ainsi que des simulations du modèle global LMDz-INCA nous a permis d'observer des fortes quantités de polluants en Arctique et d'étudier l'origine de cette pollution.

Lors des campagnes du projet POLARCAT, que ce soit durant le printemps ou durant l'été IASI a détecté de fortes signatures de CO. Ces signatures élevées ont pu être détectées aussi bien dans les profils que dans les colonnes totales (Chapitre 4). Les vols en Arctique (Groenland, Alaska, ...) ont aussi pu mesurer des quantités importantes en CO (e.g. Warneke et al., 2009, Pommier et al., 2010). De fortes quantités en O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, PAN, ... ont aussi été mesurées dans la basse et moyenne troposphère au Canada et également au-dessus du Groenland (pour l'O<sub>3</sub>) en été (Chapitre 6).

Les observations IASI ont pu mettre en évidence plusieurs chemins de transport. IASI a pu observer l'évolution de l'origine géographique de la pollution en Scandinavie durant la campagne POLARCAT-France printemps (Chapitre 4). Au départ la pollution a été dominée par les émissions eurasiennes et dans un second temps, l'influence asiatique était prépondérante (Adam de Villiers, 2010). IASI a aussi pu observer des panaches de pollution en été venant aussi bien d'Asie et traversant le Pôle, que d'Amérique du Nord et atteignant la côte Sud du Groenland et la côte Ouest de l'Europe (Chapitre 4).

Des tests de sensibilité dans LMDz-INCA en juillet 2008 sur les précurseurs de l'O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub> et COV) ont pu montrer une influence importante de la Sibérie et donc des feux de biomasse sur les distributions de différences espèces comme l'O<sub>3</sub> ou le PAN en Arctique (Chapitre 6). Ces feux contribuent à 30% de la pollution en Arctique en été (Tilmes et al., 2010). Néanmoins ces tests se sont principalement focalisés sur la Sibérie.

- *Quelles sont les performances du modèle global LMDz-INCA sur la modélisation de la pollution en Arctique et y-a-t-il une production de polluants secondaires tel que l'ozone durant le transport des panaches de pollution dans la troposphère Arctique ?*

Mes premiers tests de sensibilité se sont focalisés sur l'impact des feux de biomasse en été et principalement sur ceux de Sibérie sur la production de polluants secondaires en Arctique. Ils ont été effectués sur les précurseurs de l'O<sub>3</sub> (les NO<sub>x</sub> et les COV) sans distinction d'origine (naturelle ou anthropique). Ces tests n'ont pas permis d'améliorer le biais présent dans le modèle sur les profils verticaux du NO ou d'HNO<sub>3</sub> en Arctique. En effet LMDz-INCA présente, comme de nombreux modèles globaux, une tendance à surestimer largement la distribution de HNO<sub>3</sub> et à sous-estimer la distribution du PAN au-dessus des feux canadiens. Néanmoins les profils verticaux de PAN sont en meilleur accord avec les profils *in situ* en Arctique. Cependant cet accord reste relatif puisque de fortes différences avec les mesures sont notées dans les zones d'émissions mettant en évidence notre manque compréhension des émissions de PAN dans la région des feux de forêts boréales et son transport aux hautes latitudes. De fortes différences sont également présentes dans la haute troposphère arctique à cause de la surestimation de la hauteur de la tropopause dans cette région (Hauglustaine et al., 2004).

La formation de l'O<sub>3</sub> reste difficile à modéliser. LMDz-INCA calcule notamment trop d'O<sub>3</sub> dans la troposphère libre, aussi bien dans la région des feux qu'en Arctique. Cependant, en réduisant les émissions des NO<sub>x</sub> par 3, on a obtenu un très bon accord avec les mesures *in situ* d'O<sub>3</sub> dans la troposphère libre dans cette région.

Des traces importantes de production nette photochimique d'O<sub>3</sub> dans la troposphère Arctique ont pu être constatées atteignant un maximum de 1.44 ppbv/jour à 318 hPa pour le 5 juillet 2008. Ceci est peut-être à cause de l'impact de l'assimilation sur la distribution en OH (diminution), limitant ainsi la destruction photochimique de l'O<sub>3</sub>. De plus, durant l'étude d'un cas de transport de panache lagrangien entre un vol au-dessus des feux canadiens le 4 juillet et un vol au Groenland le 7 juillet 2008 un taux élevé a été noté (~ 1.8 ppbv/jour à 425 hPa). Cependant, en combinant des observations d'O<sub>3</sub> de IASI, et les mesures lidar, l'origine de cette signature élevée en O<sub>3</sub> semble être liée à des intrusions de masses stratosphériques (Chapitre 6).

## Perspectives

Mes travaux ont donc contribué à mieux comprendre et caractériser le transport de la pollution dans la région Arctique. Néanmoins ces études laissent encore des questions non résolues. Par exemple il serait intéressant de regarder en parallèle d'autres constituants mesurés par la mission IASI, comme l'ozone, pour apporter des informations complémentaires. L'assimilation conjointe des deux espèces permettrait de contraindre d'avantage les champs calculés, qui pourraient être comparés aux données indépendantes collectées durant POLARCAT. De plus cette validation peut s'étendre aussi bien à l'utilisation des données *in situ* qu'aux données lidar déployées à bord de l'avion français ATR-42 durant les vols printemps et été des campagnes POLARCAT-France.

L'étude de l'origine de la pollution en Arctique pourrait aussi être poursuivie. L'utilisation de traceurs dans LMDz-INCA peut nous permettre de mieux connaître la provenance des panaches de pollution. L'extension de l'étude en utilisant un modèle lagrangien comme CiTTYCAT (Auby et al., 2010) nous aiderait également à mieux décrire les processus de formation de l'ozone en Arctique et aussi à valider l'hypothèse d'origine stratosphérique de la forte signature en ozone observé au-dessus du Groenland le 7 juillet 2008.

Mes travaux de thèse soulèvent également des questions sur la contribution des régions

sources sur la pollution en Arctique. Les premiers tests de sensibilité dans le modèle LMDz-INCA ont montré une influence importante des polluants émis par les feux de forêts boréales en Sibérie sur la distribution d'espèces traces en Arctique mais nécessite d'être complétés. De nombreuses incertitudes sur les émissions des feux de biomasse ont été mises en évidence et notamment la difficulté de simuler correctement les distributions du PAN ou d' $\text{HNO}_3$ . L'étude peut alors s'étendre plus largement sur le rôle des feux en Amérique du Nord et s'étendre également sur le rôle des  $\text{NO}_y$  sur le bilan en  $\text{O}_3$  dans l'Arctique. Le rôle des émissions liées à l'intensification du trafic maritime dans la région à cause de la fonte de la banquise ou encore celui des émissions anthropiques en Asie qui sont liées au développement économique croissant de la Chine, peuvent aussi être investigués.

De manière plus générale, mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre des études globales sur la pollution en Arctique et sur le climat menées lors de l'Année Polaire Internationale durant la période 2007-2010. Ces études multidisciplinaires permettent à la communauté scientifique d'avoir une nouvelle approche détaillée sur l'impact des émissions naturelles et anthropiques ainsi que du changement climatique sur la faune et la flore, en particulier dans cette région très vulnérable. Parallèlement à ces programmes de recherche, l'API offre l'opportunité de développer un dialogue entre les scientifiques et le public autour de problématiques qui concernent le futur de nos sociétés. L'expertise développée durant POLARCAT pourra être utilisée dans les prochaines campagnes aéroportées, comme la campagne en méditerranée qui se prépare.

Ces travaux ont aussi contribué à évaluer les mesures fournies par le sondeur français IASI, qui a généré des résultats exceptionnels pour la mesure des concentrations des constituants atmosphériques. Cette mission apporte des possibilités nouvelles pour surveiller les concentrations des gaz à effet de serre sur le long terme, mesurer les flux de pollution qui se déplacent autour de la Terre, améliorer les inventaires d'émission, et fournir des avis d'alertes en cas d'éruptions volcaniques ou de pollution élevée. Ces dernières années les mesures satellitaires combinées aux mesures sol et aéroportées, ainsi qu'aux simulations de modèles ont permis de fournir une vision globale des mécanismes de formation de la pollution et surtout de son transport. Le lancement de la suite des missions MetOp (B et C), prévu pour 2012 et 2017, nous permettra de continuer d'avoir accès à une large gamme de données en temps quasi réel.

Dans le contexte du programme GMES (Global Monitoring for Environment and Security), IASI est un des instruments qui fournit les données qui alimentent le modèle du CEPMMT (projet MACC pour préparer les services atmosphériques) et dont l'assimilation permet d'effectuer des prévisions des concentrations en polluants. A plus long terme, des travaux sont aussi menés pour définir les spécifications instrumentales de nouvelles missions satellitaires. En caractérisant le mieux possible les produits fournis par IASI et en étudiant leur apport scientifique, les futurs instruments peuvent être définis pour atteindre les objectifs d'améliorer la résolution verticale et la précision sur les produits. La mission IASI-NG en phase de développement au CNES, assurera la suite du programme IASI, ce qui donne des perspectives long-terme pour la surveillance de la région Arctique et des impacts de l'Homme sur cette région reculée du globe.



## Annexe A

### Le tourbillon potentiel (Potential Vorticity)

Afin de déterminer la dynamique des masses d'air à grande échelle, on utilise des paramètres conservatifs, c'est-à-dire des paramètres qui sont conservés lors du déplacement d'une masse d'air. Un traceur dynamique, suffisamment conservatif à l'échelle de quelques jours permet d'étudier les échanges stratosphère-troposphère. Le tourbillon potentiel (noté  $PV$  pour Potential Vorticity) est l'un de ces traceurs. Il s'écrit de la forme :

$$PV = \frac{\vec{\xi}_a \cdot \vec{\nabla} \theta}{\rho} \quad (\text{A.1})$$

avec  $\rho$  est la masse volumique,  $\vec{\xi}_a$  le tourbillon absolu correspondant au rotationnel du champ de la vitesse absolue et  $\vec{\nabla} \theta$  le gradient de la température potentielle  $\theta$  c'est-à-dire la température d'une particule d'air sec amenée de façon adiabatique au niveau de la pression de surface  $P_s$  :

$$\theta = T \left( \frac{P_s}{P} \right)^{\frac{R}{C_p}} \quad (\text{A.2})$$

où  $T$  est la température de la particule au niveau de pression  $P$ ,  $R$  la constante spécifique de l'air sec ( $R = 287.05 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $C_p$  la chaleur massique à la pression constante de l'air sec ( $C_p = 1005 \text{ J.kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Comme c'est une quantité conservée lors de tout mouvement adiabatique (mouvement sur une surface isentrope à  $\theta$  constante) sans frottement, la  $PV$  se comporte comme un traceur dynamique. La  $PV$  sur une surface isentrope  $\theta$  est généralement calculée selon l'expression suivante :

$$PV = \frac{(f + \xi_{r\theta})}{\rho} \frac{\partial \theta}{\partial P} \quad (\text{A.3})$$





## Annexe B

### Coordonnées sigma

Dans ce système de coordonnées, la coordonnée sigma va suivre le relief. Ainsi le problème d'intersection des flux avec l'orographie est éliminé. Pour cela, sigma est définie comme :

$$\sigma = P/P_s \quad (B.1)$$

Avec  $P_s$ , la pression à la surface. Ainsi la hauteur du sol correspond réellement à la surface perdue et  $\sigma$  va décroître en fonction de l'altitude (1 à la surface et 0 au sommet de l'atmosphère), comme présenté sur la figure B.1.

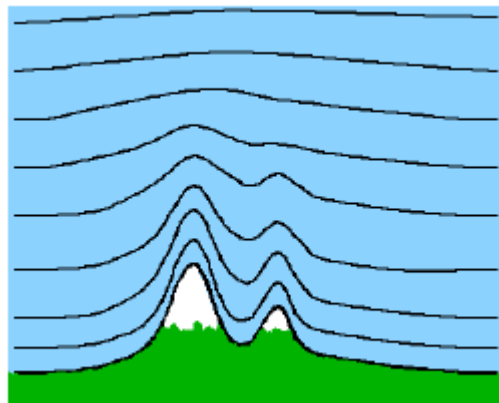


Fig. B.1 – Schématisation des coordonnées verticales hybrides  $\sigma$ - $p$  (lignes noires) (source : <http://www.eumetcal.org/euromet/resource/nwp/n6300/hybrid.gif>). La ligne la plus basse est la surface de la Terre.

Donc à la surface on utilise les coordonnées sigma et au sommet de l'atmosphère les coordonnées pression  $p$ . Cependant l'inconvénient de ce système est l'obligation de convertir les coordonnées sigma d'une simulation en coordonnées pression, ce qui a un coût de calcul important.



# Annexe C

## Réactions chimiques dans LMDz-INCA

Les réactions chimiques présentées ici sont décrites dans l'étude de Folberth et al. (2006).

Tab. C.1 – Réactions de photodissociation inclus dans LMDz-INCA.

#	reaction	refs.
j1	$O_2 + h\nu \rightarrow 2 * O(^3P)$	1
j2	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	1
j3	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	1
j4	$H_2 + h\nu \rightarrow OH + H$	1
j5	$HO_2 + h\nu \rightarrow 2 * OH$	1
j6	$NO + h\nu \rightarrow O(^3P) + N$	2
j7	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	1
j8	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	1
j9	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	1
j10	$N_2O + h\nu \rightarrow O(^1D) + N_2$	1
j11	$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	1
j12	$HNO_2 + h\nu \rightarrow NO + OH$	1
j13	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	1
j14	$HNO_4 + h\nu \rightarrow NO_2 + HO_2$	1
j15	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_2O + OH + H$	1
j16	$CH_2O + h\nu \rightarrow CO + 2 * H$	1
j17	$CH_3O + h\nu \rightarrow CO + H_2$	1
j18	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + CO + HO_2$	1
j19	$MACR + h\nu \rightarrow 0.67 * HO_2 + 0.33 * MCO_3 + 0.67 * CH_2O + 0.67 * CO + 0.67 * CH_3CO_3 + 0.33 * OH$	1
j20	$PCHO + h\nu \rightarrow HO_2 + CO + XO_2$	3
j21	$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + CH_3O_2$	1
j22	$CH_3COCHO + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + CO + HO_2$	1
j23	$MEK + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + C_2H_5O_2$	4
j24	$MVK + h\nu \rightarrow 0.3 * CH_3CO_3 + 0.7 * C_3H_6 + 0.7 * CO + 0.3 * CH_3O_2$	1
j25	$ONITU + h\nu \rightarrow NO_2 + 0.512 * MEK + 0.33 * CH_3COCH_3 + 0.346 * C_2H_5O_2 + 0.653 * HO_2$	8
j26	$ONITR + h\nu \rightarrow HO_2 + CO + NO_2 + CH_2O$	3
j27	$PAN + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + NO_2$	1
j28	$MPAN + h\nu \rightarrow MCO_2 + NO_2$	5
j29	$APINPAN + h\nu \rightarrow APINO_3 + NO_2$	5
j30	$PCO_3PAN + h\nu \rightarrow PCO_3 + NO_2$	5
j31	$CH_3C(O)OOH + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + OH + CO_2$	7
j32	$C_2H_5OOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + OH$	6
j33	$C_3H_7OOH + h\nu \rightarrow 0.218 * CH_3CHO + OH + HO_2 + 0.782 * CH_3COCH_3$	6
j34	$PROPAOOH + h\nu \rightarrow CH_2O + CH_3CO_3 + OH$	6
j35	$PROPEOOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + CH_2O + HO_2 + OH$	6
j36	$ALKANO OH + h\nu \rightarrow 0.562 * HO_2 + 0.334 * XO_2 + 0.358 * CH_3COCH_2 + OH + 0.514 * MEK + 0.006 * CH_2O + 0.454 * CH_3CHO + 0.1 * CH_3O_2$	6
j37	$ALKENO OH + h\nu \rightarrow OH + HO_2 + 0.165 * CH_2O + 0.68 * CH_3CHO + 0.155 * CH_3COCH_3$	6
j38	$AROMO OH + h\nu \rightarrow OH + 0.423 * CH_3COCH_3 + 1.658 * HO_2 + 0.658 * CO + 0.658 * CH_3CO_3$	6
j39	$MACRO OH + h\nu \rightarrow OH + 0.84 * CO + HO_2 + 0.16 * CH_2O + CH_3COCHO$	6
j40	$MACRO OH + h\nu \rightarrow 1.16 * HO_2 + CO + 0.84 * OH + 0.84 * CH_3COCHO + 0.16 * PROPAOOH$	3
j41	$MEKOOH + h\nu \rightarrow OH + 0.93 * CH_3CHO + 0.6 * CH_3CO_3 + 0.07 * CH_2O + 0.2 * MEK$	6
j42	$XOOH + h\nu \rightarrow OH$	6
j43	$MCF + h\nu \rightarrow$ (no products considered)	1

### Références:

- 1, Madronich and Flocke (1998); 2, Brasseur and Solomon (1987);
- 3,  $J=J(CH_3CHO)$ ; 4,  $J=1.7 \times J(CH_3COCH_3)$ ;
- 5,  $J=J(PAN)$ ; 6,  $J=J(CH_3OOH)$ ; 7,  $J=0.28 \times J(H_2O_2)$ ;
- 8,  $J(ONITU)=J(CH_3ONO_2)$ .

Tab. C.2 – Réactions thermodynamiques inclus dans LMDz-INCA.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k1	$O(^3P)+O_2+M \rightarrow O_3+M$	$6.0 \times 10^{-34} (300/T)^{2.3}$	2
k2	$O(^3P)+O(^3P)+M \rightarrow O_2+M$	$4.23 \times 10^{-28} T^{-2.0}$	14,15
k3	$O(^3P)+O_3 \rightarrow 2 O_2$	$8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$	1
k4	$O(^1D)+O_3 \rightarrow 2 O_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	2
k5	$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^3P)+N_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$	1
k6	$O(^1D)+O_2 \rightarrow O(^3P)+O_2$	$3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$	1
k7	$O(^1D)+H_2O \rightarrow 2 OH$	$2.2 \times 10^{-10}$	2
k8	$O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$	$1.1 \times 10^{-10}$	1,2
k9	$O(^1D)+N_2O \rightarrow 2 NO$	$6.7 \times 10^{-11}$	2
k10	$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$4.4 \times 10^{-11}$	1
k11	$O_2+N \rightarrow NO+O(^3P)$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(-3600/T)$	2
k12	$O_2+H+M \rightarrow HO_2+M$	$k_0=5.69 \times 10^{-32} (T/298)^{-1.6}$ $k_\infty=7.5 \times 10^{-11}$ $F_e=0.6$	2
k13	$O_3+H \rightarrow OH+O_2$	$1.0 \times 10^{-10} \exp(-367/T)$	5
k14	$OH+O(^3P) \rightarrow H+O_2$	$2.2 \times 10^{-11} \exp(120/T)$	2
k15	$OH+O_3 \rightarrow HO_2+O_2$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$	1
k16	$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	$5.5 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$	2
k17	$OH+OH \rightarrow H_2O+O(^3P)$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(-240/T)$	2
k18	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$	1,2
k19	$OH+H_2O_2 \rightarrow H_2O+HO_2$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$	1,2
k20	$OH+HNO_2 \rightarrow H_2O+NO_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-390/T)$	2
k21	$OH+HNO_3 \rightarrow H_2O+NO_3$	$k_1=7.2 \times 10^{-13} \exp(785/T)$ $k_2=4.1 \times 10^{-16} \exp(1440/T)$ $k_3=1.9 \times 10^{-33} \exp(725/T) [M]$ $k = k_1 + \frac{k_3}{1 + \frac{k_2}{k_3}}$	13
k22	$OH+HNO_4 \rightarrow H_2O+NO_2+O_2$	$1.3 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	2
k23	$HO_2+O(^3P) \rightarrow OH+O_2$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$	2
k24	$HO_2+O_3 \rightarrow OH+2 O_2$	$1.1 \times 10^{-14} \exp(-500/T)$	2
k25	$HO_2+H \rightarrow 2 OH$	$7.2 \times 10^{-11}$	1
k26	$HO_2+H \rightarrow H_2+O_2$	$5.6 \times 10^{-12}$	1
k27	$HO_2+H \rightarrow H_2O+O(^3P)$	$2.4 \times 10^{-12}$	1
k28	$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	$k_0=2.3 \times 10^{-13} (600/T)$ $k_\infty=1.7 \times 10^{-33} [M] \exp(1000/T)$ $F_e=1.0+1.4 \times 10^{-21} [H_2O] \exp(2200/T)$ $k = (k_0 + k_\infty) F_e$	14,15
k29	$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$	1
k30	$NO+OH+M \rightarrow HNO_2+M$	$k_0=7.01 \times 10^{-31} (T/298)^{-2.6}$ $k_\infty=3.6 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.1}$ $F_e=0.6$	2
k31	$NO+HO_2 \rightarrow NO_2+OH$	$3.5 \times 10^{-12} \exp(250/T)$	2
k32	$NO+N \rightarrow N_2+O(^3P)$	$2.1 \times 10^{-11} \exp(100/T)$	2
k33	$NO_2+O(^3P) \rightarrow NO+O_2$	$6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T)$	1,2
k34	$NO_2+O(^3P)+M \rightarrow NO_3+M$	$k_0=9.0 \times 10^{-32} (T/298)^{-2.0}$ $k_\infty=2.2 \times 10^{-11}$ $F_e=0.6$	2
k35	$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	2
k36	$NO_2+H \rightarrow OH+NO$	$4.0 \times 10^{-10} \exp(-340/T)$	2
k37	$NO_2+OH+M \rightarrow HNO_3+M$	$k_0=2.6 \times 10^{-30} (T/298)^{-2.9}$ $k_\infty=7.5 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.6}$ $F_e=0.6$	1
k38	$NO_2+HO_2+M \rightarrow HNO_4+M$	$k_0=1.8 \times 10^{-31} (T/298)^{-3.2}$ $k_\infty=4.7 \times 10^{-12} (T/298)^{-1.4}$ $F_e=0.6$	13

Suite du tableau C.2.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k39	$\text{HNO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 1.8 \times 10^{-31} (\text{T}/298)^{-3.2}$ $k_{\infty} = 4.7 \times 10^{-12} (\text{T}/298)^{-1.4}$ $k_{\text{Barr}} = 2.1 \times 10^{-27} \exp(10900/\text{T})$ $F_c = 0.6$	13
k40	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$k_0 = 2.0 \times 10^{-30} (\text{T}/298)^{-4.4}$ $k_{\infty} = 1.4 \times 10^{-12} (\text{T}/298)^{-0.7}$ $F_c = 0.6$	14,15
k41	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 2.0 \times 10^{-30} (\text{T}/298)^{-4.4}$ $k_{\infty} = 1.4 \times 10^{-12} (\text{T}/298)^{-0.7}$ $k_{\text{Barr}} = 3.0 \times 10^{-27} \exp(10991/\text{T})$ $F_c = 0.6$	14,15
k42	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(110/\text{T})$	1
k43	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow 0.4\text{HNO}_3 + 0.6 \text{OH} + 0.6\text{NO}_2$	$2.3 \times 10^{-12} \exp(170/\text{T})$	6
k44	$\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1550/\text{T})$	2
k45	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2.45 \times 10^{-12} \exp(-1775/\text{T})$	2
k46	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2.25 \times 10^{-10}$	7
k47	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1.65 \times 10^{-11}$	1,2,8
k48	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$4.98 \times 10^{-11}$	9
k49	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$3.0 \times 10^{-12} \exp(280/\text{T})$	2
k50	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.1 \times 10^{-12}$	10
k51	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$3.8 \times 10^{-13} \exp(800/\text{T})$	1,2
k52	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-13} \exp(190/\text{T})$	2,11
k53	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-13} \exp(190/\text{T})$	2,11
k54	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$	$3.9 \times 10^{-14} \exp(-900/\text{T})$	2
k55	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HNO}_2$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-1200/\text{T})$	2
k56	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-12} \exp(-360/\text{T})$	1
k57	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-12} \exp(190/\text{T})$	1
k58	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/\text{T})$	1
k59	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.59 \times 10^{-12} \exp(20/\text{T})$	1
k60	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{HNO}_3$	$5.8 \times 10^{-16}$	1
k61	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	$3.4 \times 10^{-11} \exp(-1600/\text{T})$	2,12
k62	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.57 \times 10^{-13} + 3.54 \times 10^{-33} [\text{M}]$	16
k63	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.52 \times 10^{-17} \exp(-498/\text{T}) \text{ T}^2$	13
k64	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/\text{T})$	13
k65	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k66	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{O}_2$	$4.4 \times 10^{-13} \exp(900/\text{T})$	13
k67	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.74\text{CH}_2\text{O} + 0.74\text{CH}_3\text{CHO} + 0.96\text{HO}_2 + 0.26\text{CH}_3\text{OH} + 0.26\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2.0 \times 10^{-13}$	13
k68	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow 1.63\text{CH}_3\text{CHO} + 1.26\text{HO}_2 + 0.37\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$9.8 \times 10^{-14} \exp(100/\text{T})$	13
k69	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/\text{T})$	13
k70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$7.69 \times 10^{-17} \exp(253/\text{T}) \text{ T}^2$	13
k71	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.18 \times 10^{-18} \exp(532/\text{T}) \text{ T}^2$	13
k72	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.55 \times 10^{-17} \exp(-61/\text{T}) \text{ T}^2$	13
k73	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.72\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 0.94\text{NO}_2 + 0.22\text{CH}_3\text{CHO} + 0.94\text{HO}_2 + 0.06\text{ONITU}$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/\text{T})$	13
k74	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow 0.234\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + 0.766\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k75	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/\text{T})$	13
k76	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.128\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 0.78\text{HO}_2 + 0.695\text{CH}_2\text{O} + 0.305\text{CH}_3\text{OH} + 0.567\text{CH}_3\text{CHO}$	$5.18 \times 10^{-12}$	13
k77	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/\text{T})$	13
k78	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.67 \times 10^{-17} \exp(253/\text{T}) \text{ T}^2$	13
k79	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{PROP}(\text{AO})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.81 \times 10^{-12} \exp(-760/\text{T})$	1
k80	$\text{PROP}(\text{AO})_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/\text{T})$	13
k81	$\text{PROP}(\text{AO})_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k82	$\text{PROP}(\text{AO})_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{PROP}(\text{AO})\text{OH} + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/\text{T})$	13
k83	$\text{PROP}(\text{AO})_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 1.31\text{CH}_2\text{O} + 0.23\text{CH}_3\text{OH} + 0.23\text{CH}_3\text{COCHO} + 0.54\text{HO}_2 + 0.54\text{CH}_3\text{CO}_3$	$3.8 \times 10^{-12}$	13

Suite du tableau C.2.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k84	PROPAOOH+OH → PROPAO2+H2O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k85	PROPAOOH+OH → CH3COCHO+OH+H2O	$4.69 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k86	C2H4+OH+M → 0.667PROPEO2+M	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28} (T/298)^{-0.8}$ $k_\infty = 8.79 \times 10^{-12}$ $F_0 = 0.7$	2
k87	C2H4+O3 → CH2O+0.46CO+0.16HO2+0.08OH+0.17CO2	$1.2 \times 10^{-14} \exp(-2630/T)$	2
k88	C3H6+OH+M → PROPEO2+M	$k_0 = 2.94 \times 10^{-27} (T/298)^{-3.0}$ $k_\infty = 2.775 \times 10^{-11} (T/298)^{-1.3}$ $F_0 = 0.5$	13
k89	C3H6+O3 → 0.63248CH2O+0.341CH3O2+0.0868CH4+0.4166CO+0.0124CH3OH+0.2096HO2+0.2474OH+0.38CH3CHO+0.2754CO2	$6.51 \times 10^{-15} \exp(-1900/T)$	2
k90	PROPEO2+NO → CH3CHO+CH2O+HO2+NO2	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k91	PROPEO2+NO3 → CH3CHO+CH2O+HO2+NO2+O2	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k92	PROPEO2+HO2 → PROPEOOH+O2	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k93	PROPEO2+CH3O2 → 0.305CH3OH+0.78HO2+1.085CH2O+0.39CH3CHO+0.305CH3COCHO	$7.583 \times 10^{-13}$	13
k94	PROPEOOH+OH → PROPEO2+H2O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k95	PROPEOOH+OH → CH3COCHO+OH+H2O	$2.35 \times 10^{-17} \exp(696/T) T^2$	13
k96	PROPEOOH+OH → CH3COCHO+OH+H2O	$2.69 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k97	PROPEOOH+OH → CH3CHO+HO2+H2O	$1.26 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k98	PROPEOOH+OH → PROPAOOH+HO2+H2O	$3.19 \times 10^{-18} \exp(696/T) T^2$	13
k99	CH3CHO+OH → CH3CO3+H2O	$5.6 \times 10^{-12} \exp(270/T)$	2
k100	CH3CHO+NO3 → CH3CO3+HNO3	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T)$	13
k101	CH3CO3+NO → CH3O2+NO2+CO2	$5.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k102	CH3CO3+NO2+M → PAN+M	$k_0 = 2.7 \times 10^{-28} (T/298)^{-7.1}$ $k_\infty = 1.2 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.9}$ $F_0 = 0.3$	13
k103	PAN+M → CH3CO3+NO2+M	$k_0 = 5.0 \times 10^{-2} \exp(-12875/T)$ $k_\infty = 2.2 \times 10^{+16} \exp(-13435/T)$ $F_0 = 0.27$	13
k104	CH3CO3+NO3 → CH3O2+NO2+CO2+O2	$5.0 \times 10^{-12}$	13
k105	CH3CO3+HO2 → 0.3O3+0.3CH3OOH+0.7O2+0.7CH3C(O)OOH	$4.3 \times 10^{-13} \exp(1040/T)$	13
k106	CH3CO3+CH3O2 → CH2O+0.86CH3O2+0.86HO2+0.86CO2+O2+0.14CH3COOH	$1.3 \times 10^{-12} \exp(640/T)$	13
k107	CH3CO3+CH3CO3 → 2CH3O2+2CO2	$2.3 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k108	CH3C(O)OOH+OH → CH3CO3+H2O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k109	C2H2+OH+M → 0.36CO+0.64CH3COCHO+0.36HO2+0.65OH+M	$k_0 = 5.01 \times 10^{-30} (T/298)^{-1.5}$ $k_\infty = 9.0 \times 10^{-13} (T/298)^{2.0}$ $F_0 = 0.62$	1
k110	ISOP+OH → ISOP2	$2.89 \times 10^{-11} \exp(335/T)$	1,2
k111	ISOP+O3 → 0.42MACR+0.16MVK+0.05C3H6+0.18OH+0.09HO2+0.42CH2O+0.27CO+0.07H2+0.15CO2	$9.36 \times 10^{-15} \exp(-1913/T)$	13
k112	ISOP+NO3 → ISOPNO3	$3.03 \times 10^{-12} \exp(-446/T)$	13
k113	ISOP2+NO → 0.12ONITR+0.88NO2+0.76HO2+0.608CH2O+0.404MACR+0.354MVK+0.12XO2	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k114	ISOP2+NO3 → 0.864HO2+NO2+0.69CH2O+0.46MACR+0.403MVK+0.136XO2	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k115	ISOP2+HO2 → 0.867HO2+0.739CH2O+0.506MACR+0.429MVK+0.133XO2+XOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13



Suite du tableau C.2.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k116	ISOPO2+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.305CH <sub>3</sub> OH+0.703HO <sub>2</sub> + 0.91CH <sub>2</sub> O+0.137XO <sub>2</sub> + 0.351MACR+0.205MVK	$1.33 \times 10^{-12}$	13
k117	ISOPO2+CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 0.275CH <sub>3</sub> COOH+0.58HO <sub>2</sub> + 0.725CO+0.725CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.198XO+20.397CH <sub>2</sub> O+ 0.504MACR+0.296MVK	$7.96 \times 10^{-12}$	13
k118	ISOPNO3+NO → 1.206NO <sub>2</sub> +0.794HO <sub>2</sub> + 0.072CH <sub>2</sub> O+0.167MACR+ 0.039MVK+0.794ONITR	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k119	ISOPNO3+NO <sub>3</sub> → 1.206NO <sub>2</sub> +0.794HO <sub>2</sub> + 0.072CH <sub>2</sub> O+0.167MACR+ 0.039MVK+0.794ONITR	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k120	ISOPNO3+HO <sub>2</sub> → 0.206NO <sub>2</sub> +0.794HO <sub>2</sub> + 0.008CH <sub>2</sub> O+0.167MACR+ 0.039MVK+0.794ONITR+XOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k121	ISOPNO3+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.305CH <sub>3</sub> OH+0.711HO <sub>2</sub> + 0.697CH <sub>2</sub> O+0.06NO <sub>2</sub> + 0.059MACR+0.001MVK+ 0.635ONITR	$1.749 \times 10^{-12}$	13
k122	APIN+OH → APINO <sub>2</sub>	$1.08 \times 10^{-11} \exp(444/T)$	13
k123	APIN+O <sub>3</sub> → 0.56OH+0.56APINO <sub>3</sub>	$1.1615 \times 10^{-15} \exp(-732/T)$	13
k124	APIN+NO <sub>3</sub> → APINO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	$1.19 \times 10^{-12} \exp(490/T)$	13
k125	APINO <sub>2</sub> +NO → PCHO+NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k126	APINO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> → PCHO+NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k127	APINO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → PCHO+HO <sub>2</sub> +XOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k128	APINO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.305CH <sub>3</sub> OH+0.695APINO <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub>	$1.22 \times 10^{-13}$	13
k129	APINO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 0.725CO <sub>2</sub> +0.725CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.725PCHO+0.725HO <sub>2</sub> + 0.275CH <sub>3</sub> COOH	$7.37 \times 10^{-13}$	13
k130	APINO <sub>3</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +2PROPEO <sub>2</sub>	$5.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k131	APINO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> +M → APINPAN+M	$k_0=2.7 \times 10^{-28} (T/298)^{-7.1}$ $k_\infty=1.2 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.9}$ $E_0=0.3$	13
k132	APINPAN+M → APINO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> +M	$k_0=4.0 \times 10^{-3} \exp(-12100/T)$ $k_\infty=5.4 \times 10^{-16} \exp(-13830/T)$ $E_0=0.3$	14,15
k133	APINO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + 2PROPEO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-12}$	13
k134	APINO <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> → 0.3O <sub>3</sub> +0.3CH <sub>3</sub> COOH+ 0.7O <sub>2</sub> +0.7CH <sub>3</sub> C(O)OOH	$4.3 \times 10^{-13} \exp(1040/T)$	13
k135	APINO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.335CH <sub>2</sub> O+0.665CH <sub>2</sub> O+ 0.665HO <sub>2</sub> +0.665CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + 1.33PROPEO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>	$4.52 \times 10^{-12}$	13
k136	APINO <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 2CO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +2PROPEO <sub>2</sub>	$4.6 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k137	APINO <sub>3</sub> +APINO <sub>3</sub> → 2CO <sub>2</sub> +2CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +4PROPEO <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k138	MACR+OH → 0.5MACRO <sub>2</sub> +0.5HO <sub>2</sub> +0.5MCO <sub>3</sub>	$1.86 \times 10^{-11} \exp(175/T)$	13
k139	MACR+O <sub>3</sub> → 0.8CH <sub>3</sub> COCHO+0.13HO <sub>2</sub> + 0.37CO+0.1H <sub>2</sub> +0.2OH+ 0.34CH <sub>2</sub> O+0.14CO <sub>2</sub>	$1.359 \times 10^{-15} \exp(-2112/T)$	13
k140	MVK+OH → MACRO <sub>2</sub>	$2.67 \times 10^{-12} \exp(452/T)$	13
k141	MVK+O <sub>3</sub> → 0.05CH <sub>2</sub> O+0.95CH <sub>3</sub> COCHO+ 0.08OH+0.15HO <sub>2</sub> +0.12H <sub>2</sub> + 0.16CO <sub>2</sub> +0.44CO	$7.51 \times 10^{-16} \exp(-1521/T)$	13
k142	MACRO <sub>2</sub> +NO → 0.015ONITR+0.985NO <sub>2</sub> + 0.985HO <sub>2</sub> +0.158CH <sub>2</sub> O+ 0.158CH <sub>3</sub> COCHO+0.828CO+ 0.828CH <sub>3</sub> COCHO	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13

Suite du tableau C.2.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k143	MACRO2+NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> +0.16CH <sub>2</sub> O+0.16CH <sub>3</sub> COCHO+0.84CO+0.84CH <sub>3</sub> COCHO	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k144	MACRO2+HO <sub>2</sub> → MACROOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k145	MACRO2+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.916HO <sub>2</sub> +1.064CH <sub>2</sub> O+0.458CO+0.458CH <sub>3</sub> COCHO+0.229CH <sub>3</sub> OH+0.458CH <sub>3</sub> CHO+	$4.1288 \times 10^{-13}$	13
k146	MACRO2+CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 0.794CO <sub>2</sub> +0.794CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +0.412CH <sub>3</sub> CHO+0.544CH <sub>2</sub> O+0.794CH <sub>3</sub> COCHO+0.794HO <sub>2</sub> +0.206CH <sub>3</sub> COOH+0.25CO	$2.475 \times 10^{-12}$	13
k147	MACROOH+OH → MACRO2+H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k148	MACROOH+OH → 2CH <sub>3</sub> CHO+OH+H <sub>2</sub> O	$3.9 \times 10^{-17} \exp(253/T)T^2$	13
k149	MACROOH+OH → MCO3+H <sub>2</sub> O	$2.27 \times 10^{-17} \exp(696/T)T^2$	13
k150	MACROOH+OH → 0.6C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH+HO <sub>2</sub> +0.4CH <sub>3</sub> CHO+H <sub>2</sub> O	$5.16 \times 10^{-17} \exp(253/T)T^2$	13
k151	MCO3+NO → CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> O+NO <sub>2</sub>	$5.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k152	MCO3+NO <sub>2</sub> +M → MPAN+M	$k_0=2.7 \times 10^{-28}(T/298)^{-7.1}$ $k_\infty=1.2 \times 10^{-11}(T/298)^{-0.9}$ $F_0=0.3$	13
k153	MPAN+M → MCO3+NO <sub>2</sub> +M	$k_0=5.0 \times 10^{-2} \exp(-12875/T)$ $k_\infty=2.2 \times 10^{+16} \exp(-13435/T)$ $F_0=0.27$	13
k154	MCO3+NO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> O+NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-12}$	13
k155	MCO3+HO <sub>2</sub> → 0.3O <sub>3</sub> +0.3CH <sub>3</sub> COOH+0.7O <sub>2</sub> +0.7CH <sub>3</sub> C(O)OOH	$4.3 \times 10^{-13} \exp(1040/T)$	13
k156	MCO3+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 1.655CH <sub>2</sub> O+0.665HO <sub>2</sub> +0.665CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +0.665CO <sub>2</sub>	$4.52 \times 10^{-12}$	13
k157	MCO3+CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 2CO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> O+CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	$4.6 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k158	MCO3+MCO3 → 2CO <sub>2</sub> +2CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +2CH <sub>2</sub> O+2CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	$2.3 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k159	CH <sub>3</sub> COCHO+OH → CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +CO+H <sub>2</sub> O	$8.4 \times 10^{-13} \exp(830/T)$	17
k160	CH <sub>3</sub> COCHO+NO <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +CO+HNO <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T)$	13
k161	PCHO+OH → PCO3+H <sub>2</sub> O	$9.1 \times 10^{-11}$	13
k162	PCHO+NO <sub>3</sub> → PCO3+HNO <sub>3</sub>	$5.4 \times 10^{-14}$	13
k163	PCO3+NO → PROPEO2+NO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +XO2	$5.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k164	PCO3+NO <sub>2</sub> +M → PCO3PAN+M	$k_0=2.7 \times 10^{-28}(T/298)^{-7.1}$ $k_\infty=1.2 \times 10^{-11}(T/298)^{-0.9}$ $F_0=0.3$	13
k165	PCO3PAN+M → PCO3+NO <sub>2</sub> +M	$k_0=5.0 \times 10^{-2} \exp(-12875/T)$ $k_\infty=2.2 \times 10^{+16} \exp(-13435/T)$ $F_0=0.27$	13
k166	PCO3+NO <sub>3</sub> → PROPEO2+NO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> +XO2	$5.0 \times 10^{-12}$	13
k167	PCO3+HO <sub>2</sub> → 0.3O <sub>3</sub> +0.3CH <sub>3</sub> COOH+0.7O <sub>2</sub> +0.7CH <sub>3</sub> C(O)OOH	$4.3 \times 10^{-13} \exp(1040/T)$	13
k168	PCO3+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.665PROPEO2+CH <sub>2</sub> O+0.665HO <sub>2</sub> +0.665XO2	$4.52 \times 10^{-12}$	13
k169	PCO3+CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 2CO <sub>2</sub> +PROPEO2+XO2+CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$4.6 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k170	PCO3+PCO3 → 2CO <sub>2</sub> +2PROPEO2+2XO2	$2.3 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k171	ONITU+OH → 0.694ONITUO2+0.25HNO <sub>3</sub> +0.25HO <sub>2</sub> +0.3CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +0.05NO <sub>2</sub>	$1.83 \times 10^{-12}$	13
k172	ONITUO2+NO → 1.294NO <sub>2</sub> +0.706ONITR+0.4HO <sub>2</sub> +0.116CH <sub>2</sub> O+0.386CH <sub>3</sub> CHO+0.209MEK+0.395XO2	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k173	ONITUO2+NO <sub>3</sub> → 1.294NO <sub>2</sub> +0.706ONITR+0.4HO <sub>2</sub> +0.116CH <sub>2</sub> O+0.386CH <sub>3</sub> CHO+0.209MEK+0.395XO2	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k174	ONITUO2+HO <sub>2</sub> → 0.7ONITR+0.3ONITUO2	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k175	ONITR+OH → MCO3+0.75HNO <sub>3</sub> +0.25NO <sub>2</sub> +0.25HO <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^{-11}$	13

Suite du tableau C.2.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k176	ONITR+NO <sub>3</sub> → MCO <sub>3</sub> +0.4HNO <sub>3</sub> +0.8NO <sub>2</sub> +0.8NO	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T)$	13
k177	MEK+OH → MEKO <sub>2</sub>	$3.24 \times 10^{-18} \exp(414/T) T^2$	13
k178	MEKO <sub>2</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +1.329CH <sub>3</sub> CHO+0.6CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +0.07CH <sub>2</sub> O+0.4HO <sub>2</sub> +0.197MEK	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k179	MEKO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> +1.329CH <sub>3</sub> CHO+0.6CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +0.07CH <sub>2</sub> O+0.4HO <sub>2</sub> +0.197MEK	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k180	MEKO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → MEKOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k181	MEKO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.305CH <sub>3</sub> OH+0.699HO <sub>2</sub> +0.75CH <sub>2</sub> O+0.08CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +0.295MEK+0.654CH <sub>3</sub> CHO+0.042CH <sub>3</sub> COCHO	$9.764 \times 10^{-13}$	13
k182	MEKOOH+OH → MEKO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k183	MEKOOH+OH → MEK+OH+H <sub>2</sub> O	$1.17 \times 10^{-17} \exp(696/T) T^2$	13
k184	MEKOOH+OH → CH <sub>3</sub> CHO+0.5MEK+OH+H <sub>2</sub> O	$9.75 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k185	MEKOOH+OH → CH <sub>3</sub> COCHO+OH+H <sub>2</sub> O	$3.28 \times 10^{-18} \exp(253/T) T^2$	13
k186	ALKEN+OH → ALKENO <sub>2</sub>	$9.19 \times 10^{-12} \exp(-522.22/T)$	13
k187	ALKEN+O <sub>3</sub> → 0.9CH <sub>3</sub> CHO+0.23ALKENO <sub>2</sub> +0.09CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +0.34CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +0.08CH <sub>4</sub> +0.02C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +0.3CO+0.01CH <sub>3</sub> OH+0.42OH	$4.95 \times 10^{-15} \exp(-1054.84/T)$	13
k188	ALKEN+NO <sub>3</sub> → ALKENO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	$3.95 \times 10^{-12} \exp(-327.93/T)$	13
k189	ALKENO <sub>2</sub> +NO → 0.034ONITU+0.406CH <sub>2</sub> O+1.666CH <sub>3</sub> CHO+0.966NO <sub>2</sub> +0.38CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +0.966HO <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k190	ALKENO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> → 0.393CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> +0.724CH <sub>3</sub> CHO+0.42CH <sub>2</sub> O	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k191	ALKENO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → ALKENOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k192	ALKENO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.305CH <sub>3</sub> OH+0.265CH <sub>3</sub> CHO+0.695CH <sub>2</sub> O+0.06CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +0.305CH <sub>3</sub> COCHO+0.78HO <sub>2</sub>	$1.22 \times 10^{-13}$	13
k193	ALKENOOH+OH → ALKENO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k194	ALKENOOH+OH → CH <sub>3</sub> COCHO+OH+H <sub>2</sub> O	$9.46 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k195	ALKAN+OH → ALKANO <sub>2</sub>	$1.63 \times 10^{-17} \exp(385.22/T) T^2$	13
k196	ALKANO <sub>2</sub> +NO → 0.007CH <sub>2</sub> O+0.362CH <sub>3</sub> CHO+0.289CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +0.799NO <sub>2</sub> +0.412MEK+0.082CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +0.2ONITU+0.268XO <sub>2</sub> +0.449HO <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-12} \exp(260/T)$	13
k197	ALKANO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> +0.562HO <sub>2</sub> +0.336XO <sub>2</sub> +0.101CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +0.517MEK+0.001CH <sub>2</sub> O+0.454CH <sub>3</sub> CHO	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k198	ALKANO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → ALKANO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k199	ALKANO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.045CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> +0.626HO <sub>2</sub> +0.305CH <sub>3</sub> OH+0.696CH <sub>2</sub> O+0.315MEK+0.012CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +0.442CH <sub>3</sub> CHO+0.14XO <sub>2</sub>	$3.7652 \times 10^{-13}$	13
k200	ALKANO <sub>2</sub> +OH → ALKANO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k201	ALKANO <sub>2</sub> +OH → CH <sub>3</sub> CHO+OH+H <sub>2</sub> O	$1.07 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k202	ALKANO <sub>2</sub> +OH → MEK+OH+H <sub>2</sub> O	$3.82 \times 10^{-17} \exp(696/T) T^2$	13
k203	AROM+OH → 0.77AROMO <sub>2</sub> +0.212HO <sub>2</sub>	$1.01 \times 10^{-11} \exp(58.45/T)$	13
k204	AROMO <sub>2</sub> +NO → 0.423CH <sub>3</sub> COCHO+NO <sub>2</sub> +0.658CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +0.658CO+1.658HO <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k205	AROMO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> → 0.423CH <sub>3</sub> COCHO+NO <sub>2</sub> +0.658CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +0.658CO+1.658HO <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k206	AROMO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → AROMOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k207	AROMO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.087*CH <sub>3</sub> COCHO + 0.135*CO+0.135*CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> + 0.305*CH <sub>3</sub> OH+0.695*CH <sub>2</sub> O + 0.915*HO <sub>2</sub>	$2.31 \times 10^{-13}$	13
k208	AROMOOH+OH → AROMO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13

Suite du tableau C.2.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k209	AROMOOH+OH → OH+H <sub>2</sub> O	$4.61 \times 10^{-18} \exp(253/T) T^2$	13
k210	AROMOOH+OH → CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> +CO+OH+HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$4.19 \times 10^{-17} \exp(696/T) T^2$	13
k211	XO <sub>2</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k212	XO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-12}$	13
k213	XO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → XOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k214	XO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → 0.305CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +0.695CH <sub>2</sub> O+0.39HO <sub>2</sub>	$1.22 \times 10^{-13}$	13
k215	XO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> → 0.275CH <sub>3</sub> COOH+0.725CO <sub>2</sub> +0.725CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$7.37 \times 10^{-13}$	13
k216	XOOH+OH → XO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k217	XOOH+OH → OH+H <sub>2</sub> O	$7.69 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13

T=temperature (K); M=air density (molecules cm<sup>-3</sup>)  
Rate coefficients are in cm<sup>3</sup> molecules<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> for bimolecular reactions  
and in cm<sup>6</sup> molecules<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> for termolecular reactions.  
In the latter case, the rate coefficient is defined by

$$k(T, M) = \left[ \frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)}} \right] \cdot F_c \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1}$$

References:  
1, Atkinson et al. (1997); 2, DeMore et al. (1997); 3, Jenkin and Cox (1987); 4, Matzkies and Manthe (1998)  
5, Yu and Varandas (1997); 6, Hall et al. (1988); 7, Matsumi et al. (1993); 8, Greenberg and Heicklen (1972)  
9, Bradley et al. (1971); 10, Kukui et al. (1995); 11, Tyndall et al. (1998); 12, Baulch et al. (1992)  
13, Brocheton (1999); 14, Brasseur et al. (1998); 15, Hauglustaine et al. (1998); 16, McCabe et al. (2001)  
17, Tyndall et al. (1995)

Tab. C.3 – Réactions hétérogènes inclus dans LMDz-INCA.

#	Reaction	Reaction probability
h1	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → 2 HNO <sub>3</sub>	$\gamma_{200K} = 0.185,$ $\gamma_{300K} = 0.03$
h2	NO <sub>3</sub> → HNO <sub>3</sub>	$\gamma = 0.1$
h3	NO <sub>2</sub> → 0.5 HNO <sub>3</sub> + 0.5 HNO <sub>2</sub>	$\gamma = 0.1$
h4	HO <sub>2</sub> → 0.5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.5 O <sub>2</sub>	$\gamma = 1.0 \times 10^{-3}$

## Annexe D

### Percentile

Le percentile est une méthode statistique de représenter une distribution de points. Il s'agit de trier l'ensemble des points allant de la plus faible valeur à la plus grande valeur. Le  $X^{\text{ième}}$  percentile correspond à la valeur où se trouve  $X\%$  réalisations qui lui sont inférieures, et  $(100-X)\%$  qui lui sont supérieures. La médiane est le 50<sup>e</sup> percentile (ou deuxième quartile).

On appelle premier quartile d'une série la plus petite valeur  $q$  des termes de la série pour laquelle au moins un quart (25%) des données sont inférieures ou égales à  $q$ .

On appelle troisième quartile d'une série la plus petite valeur  $q'$  des termes de la série pour laquelle au moins trois quarts (75%) des données sont inférieures ou égales à  $q'$ .

La formule pour localiser la position d'un point à un percentile donné ( $y$ ) pour  $N$  points est donnée par la relation suivante :

$$Ly = N \frac{y}{100} \quad (D.1)$$

Et on peut schématiser la distribution de points  $\sigma$  par la figure D.1.

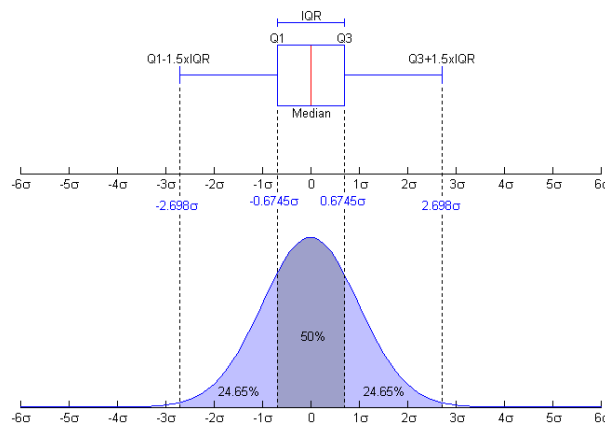


Fig. D.1 - Schéma de la distribution du premier quartile (Q1), troisième quartile (Q3) et de la médiane d'une série de points  $\sigma$  (source : wikipédia).



## **Annexe E**

### **IASI carbon monoxide validation over the Arctic during POLARCAT spring and summer campaigns**





## IASI carbon monoxide validation over the Arctic during POLARCAT spring and summer campaigns

M. Pommier<sup>1</sup>, K. S. Law<sup>1</sup>, C. Clerbaux<sup>1,3</sup>, S. Turquety<sup>2</sup>, D. Hurtmans<sup>3</sup>, J. Hadji-Lazaro<sup>1</sup>, P.-F. Coheur<sup>3</sup>, H. Schlager<sup>4</sup>, G. Ancellet<sup>1</sup>, J.-D. Paris<sup>5</sup>, P. Nédélec<sup>6</sup>, G. S. Diskin<sup>7</sup>, J. R. Podolske<sup>8</sup>, J. S. Holloway<sup>9,10</sup>, and P. Bernath<sup>11,12</sup>

<sup>1</sup>UPMC Univ. Paris 06, Université Versailles St-Quentin, CNRS/INSU, UMR 8190, LATMOS-IPSL, Paris, France

<sup>2</sup>UPMC Univ. Paris 06, Ecole Polytechnique, CNRS UMR 8539, LMD-IPSL, Palaiseau, France

<sup>3</sup>Spectroscopie de l'Atmosphère, Chimie Quantique et Photophysique, Université Libre de Bruxelles (ULB), Brussels, Belgium

<sup>4</sup>DLR, Institut für Physik der Atmosphäre, Oberpfaffenhofen, Germany

<sup>5</sup>LSCE/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Saclay, France

<sup>6</sup>Université de Toulouse, UPS, LA (Laboratoire d'Aérodynamique), CNRS UMR 5560, Toulouse, France

<sup>7</sup>NASA Langley Research Center, MS 483, Hampton, USA

<sup>8</sup>NASA Ames Research Center, Moffett Field, California, 94035, USA

<sup>9</sup>Chemical Sciences Division, NOAA Earth System Research Laboratory, Boulder, Colorado, USA

<sup>10</sup>Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences, University of Colorado, Boulder, Colorado, USA

<sup>11</sup>Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1, Canada

<sup>12</sup>Department of Chemistry, University of York, Heslington, York YO10 5DD, UK

Received: 22 April 2010 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 9 June 2010

Revised: 7 October 2010 – Accepted: 8 November 2010 – Published: 12 November 2010

**Abstract.** In this paper, we provide a detailed comparison between carbon monoxide (CO) data measured by the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI)/MetOp and aircraft observations over the Arctic. The CO measurements were obtained during North American (NASA ARCTAS and NOAA ARCPAC) and European campaigns (POLARCAT-France, POLARCAT-GRACE and YAK-AEROSIB) as part of the International Polar Year (IPY) POLARCAT activity in spring and summer 2008. During the campaigns different air masses were sampled including clean air, polluted plumes originating from anthropogenic sources in Europe, Asia and North America, and forest fire plumes originating from Siberia and Canada. The paper illustrates that CO-rich plumes following different transport pathways were well captured by the IASI instrument, in particular due to the high spatial coverage of IASI. The comparison between IASI CO total columns, 0–5 km partial columns and profiles with collocated aircraft data was achieved by taking into account the different sensitivity and geometry of the sounding instruments. A detailed analysis

is provided and the agreement is discussed in terms of information content and surface properties at the location of the observations. For profiles, the data were found to be in good agreement in spring with differences lower than 17%, whereas in summer the difference can reach 20% for IASI profiles below 8 km for polluted cases. For total columns the correlation coefficients ranged from 0.15 to 0.74 (from 0.47 to 0.77 for partial columns) in spring and from 0.26 to 0.84 (from 0.66 to 0.88 for partial columns) in summer. A better agreement is seen over the sea in spring (0.73 for total column and 0.78 for partial column) and over the land in summer (0.69 for total columns and 0.81 for partial columns). The IASI vertical sensitivity was better over land than over sea, and better over land than over sea ice and snow allowing a higher potential to detect CO vertical distribution during summer.

### 1 Introduction

The Arctic atmosphere is a natural receptor of pollution from the continents of the Northern Hemisphere. The Arctic troposphere was believed to be extremely clean until the 1950s when flights above the Canadian and Alaskan Arctic went



Correspondence to: M. Pommier  
(matthieu.pommier@latmos.ipsl.fr)

through strong haze, decreasing the visibility (Greenaway, 1950; Mitchell, 1957). This so-called “Arctic Haze” is a recurring phenomenon that has been observed every winter and spring. The origin of this pollution is long-range transport of aerosols and accumulation of persistent pollutants such as mercury and ozone ( $O_3$ ). Recent studies (e.g. Shindell et al., 2008; Stohl, 2006) show that the Arctic troposphere is influenced, according to the season, by emissions from Europe, North America or Asia. These pollutants originate from large urban areas, as well as from boreal fires. Atmospheric pollution in this region may be having an effect on human health and also on climate through direct radiative effects or indirect effects such as enhanced summer sea-ice melt resulting from deposition of black carbon aerosols on snow and ice (Law and Stohl, 2007). Tropospheric ozone, an important greenhouse gas, could contribute, according to model simulations, to about  $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  of winter and spring Arctic warming (Shindell et al., 2006). In the free troposphere, limited measurements such as those at Summit, Greenland, show a late spring/early summer ozone maximum (Helmig et al., 2007). Ozone can either be photochemically produced in mid-latitude source regions or during transport of pollution plumes to the Arctic. Transport of ozone rich-air from the upper troposphere or lower stratosphere is also a source. Carbon monoxide (CO) has been used in a number of studies as a tracer of pollution transport thanks to its relatively long lifetime of several weeks in the troposphere. In addition, CO is an important precursor of ozone through photochemical production, in the presence of nitrogen oxides ( $NO_x$ ). It is mainly produced from the combustion of fossil fuels by industry, car traffic or domestic heating system, and vegetation combustion or forest fires (e.g. Badr and Probert, 1995). It is also produced in the atmosphere following oxidation of methane ( $CH_4$ ) and non-methane hydrocarbons (NMHCs) by hydroxyl radicals (OH). Since its main sink is reaction with OH, CO has an important role in the oxidizing power of the atmosphere, regulating the concentrations of  $CH_4$  and  $O_3$ .

In recent decades many surface and in situ measurements have been made in the Arctic from ground stations, aircraft and balloon-borne platforms, providing observations of several trace species, including CO. Intensive field campaigns using airborne instrumentation often measure enough species to allow detailed analysis of the chemical composition of the air masses. Several past campaigns have sampled pollution transport events such as the Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE) in 1988 (Harriss et al., 1992), the Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) in 2000 (Atlas et al., 2003) and the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT) in 2004 (Fehsenfeld et al., 2006). More recently, several aircraft campaigns were conducted in 2008 in the framework of the International Polar Year (IPY) focusing on pollutant transport (trace gas and aerosol), climate and Arctic tropospheric chemistry studies as part of the In-

ternational Global Atmospheric Chemistry (IGAC) activity POLARCAT (Polar Study using Aircraft, Remote Sensing, Surface Measurements and Models, of Climate, Chemistry, Aerosols, and Transport). Observations from these aircraft campaigns, which were collected over a period of several weeks, provide a snapshot of Arctic chemical composition. They were complemented by satellite data which, even if their accuracy is lower, can provide global and continuous monitoring of the distributions of several trace gases, including CO. Satellite data have clearly shown long-range transport of CO plumes between continents (Turquety et al., 2007; Rinsland et al., 2007; McMillan et al., 2008; Yurganov et al., 2008; Fisher et al., 2010).

Among the satellite sounders probing CO, the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) instrument, launched on board the polar-orbiting MetOp-A satellite on 19 October 2006, is the first of three consecutive instruments to be launched on the MetOp satellites. MetOp-A has a sun-synchronous orbit with a 09:30 local equator crossing time. With 14 daily orbits and a large scanning swath of 2200 km across the track, IASI provides global Earth coverage twice a day, and is thus particularly well suited for the analysis of long-range transport. Moreover, its polar orbit (inclination of  $98.7^{\circ}$ ) allows enhanced coverage above the polar region. However, the nadir-viewing geometry implies limited vertical resolution, typically  $\sim 6\text{ km}$  for CO, with one to two independent pieces of information on the vertical distribution, depending mostly on surface temperature/thermal contrast (George et al., 2009; Clerbaux et al., 2009).

Satellite data need to be validated against independent measurements. The IASI CO total columns have recently been evaluated through comparisons with other satellite-borne instrument data (MOPITT, TES and AIRS) (George et al., 2009) and IASI was shown to perform well compared to other thermal infrared remote sensors. As yet, the IASI retrieved CO profiles have not been evaluated against in situ observations. In this paper, we evaluate the quality of the IASI CO data in the Arctic, taking advantage of the intensive aircraft campaigns as part of POLARCAT undertaken in 2008. Many in situ CO profiles were collected during landing, take-off, pollution exploration and during specific satellite validation flights. Specific difficulties associated with retrievals above the Arctic are investigated such as retrievals over ice, satellite observations above source regions as well as the seasonal variation of CO observations. Since the airborne observations are only performed up to  $\sim 7\text{--}12\text{ km}$  (depending on the aircraft capabilities), the vertical profiles retrieved from the IASI nadir radiance measurements were compared with in situ profiles completed with a climatology built using limb CO profiles for different seasons and latitudes.

The paper is organized as follows: after an overview of the IASI CO retrievals over the Arctic (Sect. 2), the general context of the 2008 polar campaigns and details about the CO measurements used for the validation are given in

Sect. 3. Section 4 describes the collocation criteria issue and the methodology adopted to validate IASI CO. Both a quantitative comparison and a statistical evaluation of the quality of the IASI CO retrievals in spring and summer 2008 are provided. Section 5 discusses further some of the interesting cases in terms of the spatial distribution of the observed plumes. Conclusions are presented in Sect. 6.

## 2 IASI

### 2.1 CO retrievals

IASI is a high resolution nadir looking thermal infrared (IR) sounder. It is a Fourier Transform Spectrometer (FTS) that records radiance measurements from the Earth's surface and the atmosphere with a high spectral resolution of  $0.5\text{ cm}^{-1}$  (apodized) and spectrally sampled at  $0.25\text{ cm}^{-1}$  over an extended spectral range from 645 to  $2760\text{ cm}^{-1}$ , and with a low radiometric noise ( $0.2\text{--}0.35\text{ K}$  at  $280\text{ K}$  reference). Global scale distributions of several species can be derived from the atmospheric spectra, such as CO, O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> and other reactive trace gases (Clerbaux et al., 2009; George et al., 2009; Boynard et al., 2009; Wespes et al., 2009; Razavi et al., 2009; Herbin et al., 2009; Coheur et al., 2009; Clarisse et al., 2008). In addition, the dense horizontal coverage due to the large swath ( $2200\text{ km}$ ) and the 14 daily orbits allow global Earth coverage twice a day, with each view being an atmospheric cell composed of  $2 \times 2$  circular pixels each with a  $\sim 12\text{ km}$  footprint diameter in nadir.

IASI CO distributions are retrieved from IASI radiance spectra ( $2143\text{--}2181\text{ cm}^{-1}$  spectral range) using the FORLI-CO (Fast Optimal Retrievals on Layers for IASI-CO) retrieval algorithm developed at the Université Libre de Bruxelles (ULB) (Turquety et al., 2009; George et al., 2009). The algorithm is based for the retrieval on the Optimal Estimation Method (OEM) described by Rodgers (2000). In addition to IASI spectra, the software uses the water vapour and temperature profiles from ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) as input variables or from IASI level 2 operational data and distributed by EUMETSAT through the EUMETCAST dissemination system (Schlüssel et al., 2005) as well as surface emissivity from the MODIS/Terra climatology (Wan, 2008). In this study, the temperature and water vapour profiles were taken from ECMWF analyses because the IASI retrieved data were not yet available.

The FORLI-CO algorithm provides CO profiles in volume mixing ratio (vmr) or partial column on 19 layers from the surface to the top of the atmosphere ( $60\text{ km}$ ), each one kilometre thick, as well as error characterization diagnostics, including an a posteriori error variance-covariance matrix and an averaging kernel (AK) matrix. From these matrices a scalar error and a vector averaging kernel can be calculated, and are provided with the total column product.

The OEM seeks the optimal solution for the CO profile considering a given IASI radiance spectrum and the associated measurement error covariance matrix  $\mathbf{S}_\epsilon$ . Since more than one solution can fit the observations, it is necessary to constrain the results with a priori information containing both the average value expected a priori profile  $x_a$ , and the allowed variability around this average given by the so-called a priori covariance matrix  $\mathbf{S}_a$  (see Fig. 1). In order to build a matrix representative of both background and polluted conditions the a priori information was constructed using a database of CO profiles including aircraft profiles during landing and take-off from the MOZAIC (Measurements of OZone and water vapour by Airbus in-service airCRAFT) program (Nédélec et al., 2003), ACE-FTS satellite observations in the upper troposphere and lower stratosphere (Clerbaux et al., 2005) and distributions computed by the LMDz-INCA global chemistry-transport model (e.g. Turquety et al., 2008).

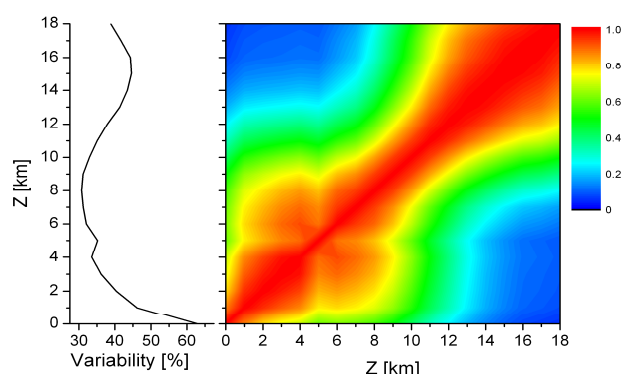
The OEM solution can be found by iteratively applying:

$$\hat{x}_{i+1} = x_a + \mathbf{D}_y[y - F(\hat{x}_i) - \mathbf{K}_i(x_a - \hat{x}_i)] \quad (1)$$

With  $\mathbf{D}_y = \hat{\mathbf{S}}_i \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1}$  and  $\hat{\mathbf{S}}_{i+1} = (\mathbf{K}_{i+1}^T \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_{i+1} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}$ .  $\mathbf{K}_i$  is the Jacobian at state  $x_i$ ,  $\mathbf{K}_i^T$  is its transpose and  $\hat{x}_{i+1}$  is the updated state vector. The matrix  $\mathbf{D}_y$  is known as the matrix of contribution functions. The error covariance of the solution is given by  $\hat{\mathbf{S}}_{i+1}$ . The iteration starts with some initial estimate of the state, chosen to be the a priori information  $x_a$ , of covariance  $\mathbf{S}_a$ , and terminates when convergence has been reached.

The FORLI-CO total column products were validated by George et al. (2009) by comparison with other satellite retrievals. In the Northern Hemisphere, comparisons of IASI CO total columns with those of AIRS (Atmospheric InfraRed Sounder), MOPITT (Measurements Of Pollution in The Troposphere) and TES (Tropospheric Emission Spectrometer) show agreement to better than  $\sim 7\%$ . MOPITT is higher than IASI with an average bias of  $11.4\%$  for data north of  $45^\circ\text{ N}$ . AIRS is in good agreement in the  $[45^\circ; 90^\circ\text{ N}]$  band (bias of  $2.6\%$  – correlation  $\sim 0.85$ ) but in other regions discrepancies appear. AIRS CO data are larger than IASI at low concentrations ( $\sim 11\%$ ) and lower at high concentrations ( $\sim 17\%$ ). TES CO columns are globally lower than IASI ( $6.2\%$  for August 2008) (George et al., 2009). IASI columns were also evaluated in Turquety et al. (2009) for biomass burning plumes.

To characterize vertical sensitivity and resolution of IASI CO retrievals, the AK matrix and the Degree Of Freedom for Signal (DOFS) are used (Rodgers et al., 2000). DOFS represents the number of independent levels that can be retrieved and corresponds to the trace of the AK matrix. The latter can be viewed as a weighting function characterizing the vertical sensitivity of each CO measurement with the remainder of the information provided by the a priori profile. The study by George et al. (2009) showed that IASI CO retrievals have between 0.8 and 2.4 pieces of independent vertical information. When DOFS are below 1.0 profiles are contaminated by



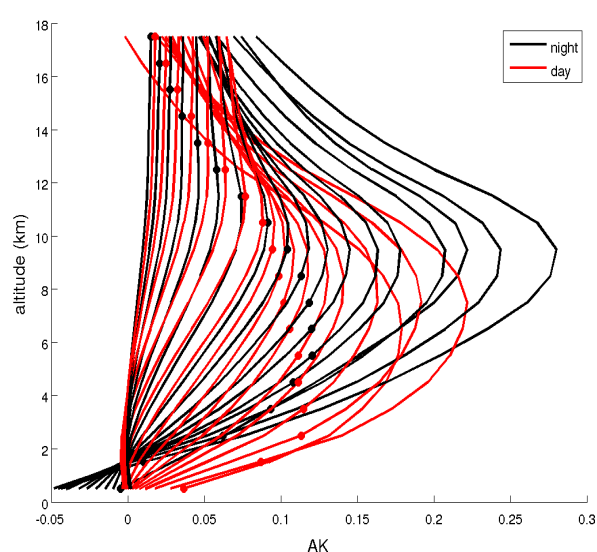
**Fig. 1.** Variability of a priori CO in percent and correlations matrix obtained from covariance matrix  $S_a$  used in the FORLI-CO retrieval algorithm.

the a priori contribution whereas above 1.0 the resolution of the profiles is better than a tropospheric column. Examples of IASI sensitivity are reported in George et al. (2009).

## 2.2 Performance of IASI retrievals in the Arctic

In the Arctic, the DOFS is generally low due to the cold surface temperatures. Higher DOFS are obtained when thermal contrast is important (Clerbaux et al., 2009) and the latter varies as a function of the surface type and the diurnal surface temperature contrast. This second effect is illustrated in Fig. 2, representing the diurnal variability of a mean averaging kernel over Siberia in July 2008. Over the area relevant to this work (mid to high latitudes), and as shown in Fig. 3, the DOFS ranged from 0.6 to 2.2 during the day and from 0.3 to 2.0 during the night in April 2008. Daytime corresponds to a solar zenith angle (SZA) lower or equal to  $83^\circ$  and night-time to a SZA higher or equal to  $90^\circ$ . In July 2008, the DOFS ranged from 1.0 to 2.3 in daytime and 0.9 to 2.2 at night. It is worth noting that due to orographic effects, small DOFS values are found over Greenland in spring and Northern China close to Mongolia in summer.

Figure 4 shows a monthly averaged distribution of the root-mean-square (RMS) error of the differences between observed and fitted spectra. This characterizes the uncertainty in the retrieval (see Turquety et al., 2009), as well as the associated mean difference (bias), which is expressed as a percentage of the total RMS for daytime in both seasons. This bias corresponds to the mean of the absolute values of the residuals. It shows if residuals are well centered around zero. The RMS includes errors due to radiometric noise, the forward model (radiative transfer), in particular due to uncertainties in the temperature and water vapour profiles, aerosol contamination (although it is expected to be low in the CO spectral range), as well as uncertainties in the CO adjusted profile. High RMS values are observed over land, especially in summer. Large

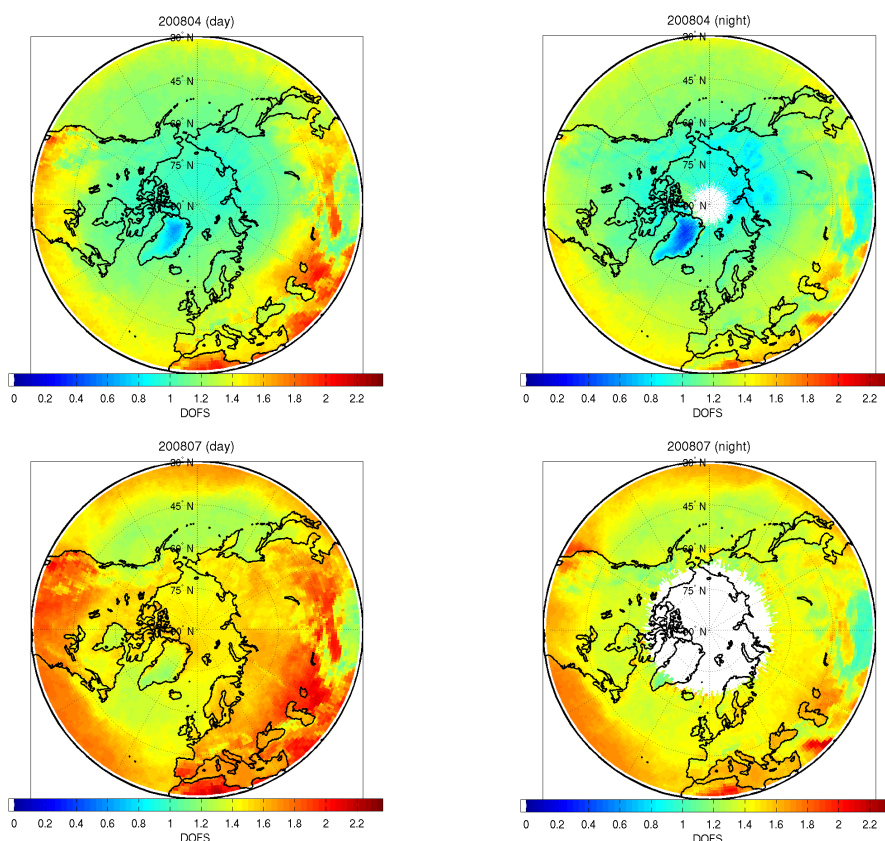


**Fig. 2.** Monthly mean of IASI averaging kernel for July 2008 over Siberia (100–140° E, 50–70° N) during daytime (red) and night-time (black). The dots on the averaging kernel show the corresponding altitude.

errors are associated with emissivity issues due to sand over deserts (Sahara, Nevada or Gobi desert). Note that in the Turquety et al. (2009) study, data with RMS higher than  $3.5 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  were filtered out. Such high RMS values are not encountered in the Arctic region, where they range from  $1.19$  to  $1.40 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  in April and  $1.45$  to  $1.70 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  in July, north of  $45^\circ \text{ N}$ , during the day (inter-quartile range). Table 1 summarizes the IASI performance over three emission regions impacting the Arctic (North America, Asia, Europe), and two receptors regions (Pacific Ocean and North Pole) for both daytime and night-time conditions. Over each region, polluted conditions, where the CO total columns are higher or equal to  $3 \times 10^{18} \text{ molecules}/\text{cm}^2$  and the background conditions, where the total columns are lower than  $3 \times 10^{18} \text{ molecules}/\text{cm}^2$  were separated and used to calculate means and standard deviations. The overall RMS is around  $1.5 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  during the day and the night in April and around  $1.8 \times 10^{-9} \text{ W}/(\text{cm}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ sr})$  in July. During both these periods higher RMS and biases (not shown) were found for polluted conditions compared to background conditions.

## 3 POLARCAT campaigns: data used for IASI validation

As part of POLARCAT, several aircraft campaigns were carried out in spring and summer 2008. Each campaign had its own particular goals as well as the general goal of improving our knowledge about sources, transport pathways



**Fig. 3.** IASI DOFS monthly maps on a  $1^\circ \times 1^\circ$  grid for April 2008 (top panels) and July 2008 (bottom panels) for daytime (left) and night-time (right).

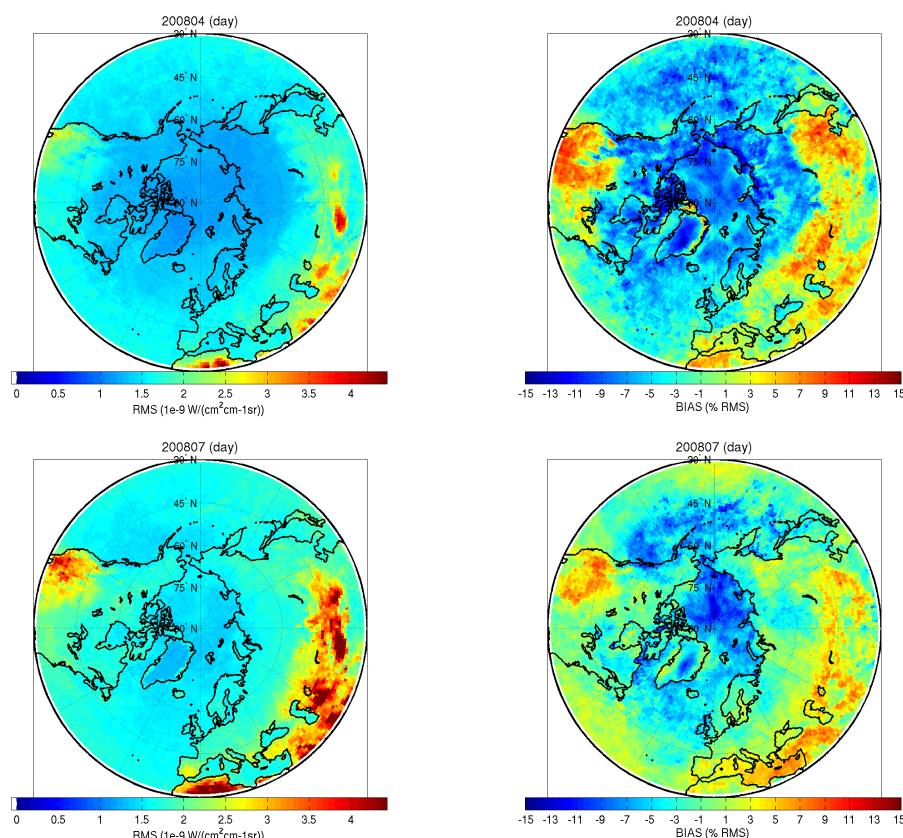
and climate impacts of Arctic pollution. Here, we provide brief details about these campaigns and the CO measurements used in this study for validating IASI CO data. The different CO measurements on board all the aircraft used for this validation exercise are listed in Table 2 including information about measurement precision and accuracy. All the flights used for comparison with the IASI CO retrievals are shown in Fig. 5, superimposed on the IASI monthly averaged total column CO map ( $1^\circ \times 1^\circ$  grid) for April and July 2008. For both seasons, spring and summer, the validation made use of all flights including the transit flights and flights from the ARCTAS-CARB (California Air Resources Board) deployment over California from 18 to 24 June 2008, and described in Jacob et al. (2010). According to the seasons and flight areas, different types of air mass were sampled, primarily in the free troposphere but sometimes in the boundary layer or lower stratosphere. These included clean air, polluted plumes originating from anthropogenic sources in Europe, Asia and North America, and forest fires plumes from Siberia and Canada. The IASI CO data used in this validation exercise were accumulated during both morning and afternoon orbits. Data collected were mainly in daytime especially at high latitudes during polar summer, reducing the

impact on the comparisons of diurnal variation of thermal contrast.

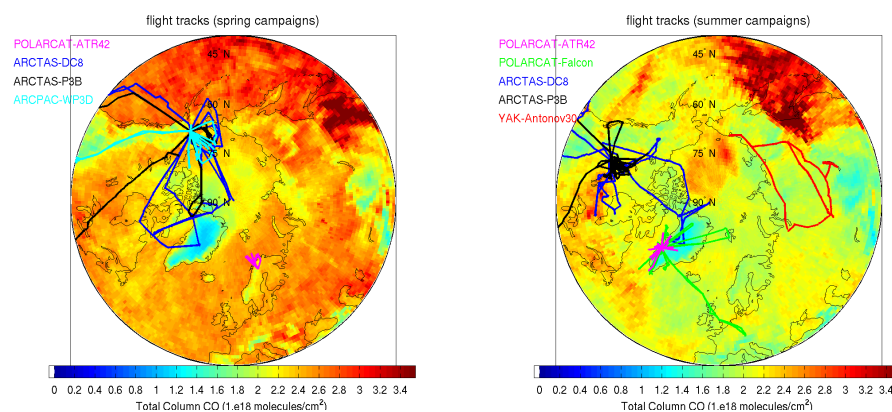
### 3.1 POLARCAT-France and POLARCAT-GRACE

The POLARCAT-France campaigns took place between 30 March and 14 April 2008, from Kiruna, northern Sweden, and between 30 June and 14 July 2008 from Kangerlussuaq on the western coast of Greenland. The main objectives of the POLARCAT-France spring campaign were to study the Arctic front, transport of European and Asian (Siberian) pollutants to the Arctic and aerosol-cloud interactions and their impact on aerosol radiative forcing (Adam De Villiers et al., 2010). On the other hand, the summer campaign was mainly dedicated to the study of transport of boreal forest fires and anthropogenic emissions and their impact on Arctic chemical composition. Aerosol properties,  $O_3$ ,  $H_2O$  and CO were measured by the French ATR-42 aircraft as well as  $O_3$  and aerosol lidar measurements. The CO payload on the French ATR-42 used an IR absorption gas correlation with modified commercial gas analysers Thermo 48C and Thermo 49 (Thermo Environmental Instruments, USA) as in the MOZAIC program (Nédélec et al., 2003). Its accuracy





**Fig. 4.** Maps of IASI daytime root mean square (RMS) error between the observed and the fitted spectrum (left panels), and bias (RMS percentage) (right panels). Plots are monthly means for April 2008 (top) and July 2008 (bottom). Data are on a  $1^\circ \times 1^\circ$  grid.



**Fig. 5.** Overview of all flights of DC-8 (blue), P-3B (black), ATR-42 (magenta), WP-3D (cyan), Falcon (green), Antonov-30 (red) aircraft during POLARCAT spring (left map) and the summer (right map) campaigns superimposed on IASI CO total column monthly mean maps (daytime) for April and July 2008. The IASI CO data are averaged over  $1^\circ \times 1^\circ$ .

has been improved by the addition of periodical zero measurements. The instrument is calibrated with a CO standard referenced by NIST (National Institute of Standards and Technology) at  $\pm 1\%$ . A comparison with the DLR Falcon-20 data revealed a 7 ppbv negative difference between the

ATR-42 and the Falcon-20. This was already noted in previous studies (Ancellet et al., 2009) and related to differences in the calibration standard. During the spring and summer campaigns, specific IASI validation flights were performed. For these IASI validation flights, the ATR-42 made spirals

**Table 1.** Summary of the performance of the fits in terms of CO total columns, residual RMS and DOFS. For each case, the average and standard deviation over the regions of reference is provided. The regions are defined as: Pacific Ocean ([130 180° W];[40 55° N]), North America ([60 120° W];[50 70° N]), Asia ([100 160° E];[50 70° N]), Europe ([10° W 20° E];[40 60° N]), and North Pole ([180° W 180° E];[75 90° N]).

		April 2008			July 2008		
		total CO (10 <sup>18</sup> molecules/cm <sup>2</sup> )	RMS (10 <sup>-9</sup> W/(cm <sup>2</sup> cm- 1sr))	DOFS	total CO (10 <sup>18</sup> molecules/cm <sup>2</sup> )	RMS (10 <sup>-9</sup> W/(cm <sup>2</sup> cm- 1sr))	DOFS
Day	Pacific Ocean polluted condition*	2.6±0.3	1.5±0.3	1.2±0.1	2.1±0.3	1.5±0.3	1.3±0.1
		3.5±0.6	1.5±0.3	1.2±0.1	3.6±0.8	1.8±0.7	1.2±0.1
	North America polluted condition*	2.3±0.4	1.3±0.2	1.1±0.1	2.1±0.3	1.7±0.5	1.5±0.2
		3.4±1.0	1.7±0.5	1.0±0.1	3.6±1.0	2.2±0.8	1.4±0.2
	Asia polluted condition*	2.4±0.3	1.3±0.2	1.1±0.1	2.0±0.4	1.7±0.4	1.5±0.2
		3.6±1.0	1.4±0.4	1.1±0.2	4.5±2.0	1.9±0.7	1.4±0.2
	Europe polluted condition*	2.4±0.3	1.5±0.3	1.3±0.1	1.9±0.3	1.8±0.5	1.6±0.2
		3.3±0.3	1.9±0.5	1.3±0.1	3.3±0.3	2.5±0.8	1.4±0.2
	North Pole polluted condition*	2.1±0.4	1.2±0.1	1.0±0.1	2.0±0.4	1.4±0.3	1.5±0.1
		3.4±0.4	1.2±0.3	0.9±0.1	3.4±0.4	1.9±0.7	1.4±0.1
Night	Pacific Ocean polluted condition*	2.6±0.2	1.4±0.3	1.2±0.1	2.1±0.3	1.6±0.4	1.3±0.1
		3.5±0.5	1.6±0.5	1.2±0.1	3.7±0.8	2.0±1.2	1.2±0.1
	North America polluted condition*	2.3±0.4	1.2±0.2	1.1±0.1	2.1±0.3	1.6±0.5	1.4±0.1
		3.4±0.4	1.9±0.5	1.0±0.2	3.8±3.3	1.9±0.7	1.3±0.1
	Asia polluted condition*	2.3±0.4	1.2±0.2	1.0±0.1	2.1±0.4	1.6±0.4	1.4±0.1
		3.6±0.7	1.5±0.4	1.0±0.2	4.3±1.6	2.0±0.8	1.3±0.1
	Europe polluted condition*	2.4±0.3	1.5±0.3	1.3±0.1	1.9±0.3	1.6±0.4	1.5±0.1
		3.2±0.2	2.0±0.4	1.2±0.1	3.3±0.3	2.2±0.6	1.3±0.1
	North Pole polluted condition*	2.1±0.5	1.1±0.1	1.0±0.1	—	—	—
		3.5±0.6	1.7±0.5	0.9±0.1	—	—	—

\* Polluted conditions are when columns CO exceed  $3 \times 10^{18}$  molecules/cm<sup>2</sup>.

during profiles. These profiles were made in the IASI scanning area close to the satellite overpass time.

During summer 2008 there was also the German POLARCAT-GRACE (Greenland Aerosol and Chemistry Experiment) campaign based at Kangerlussuaq, western Greenland, using the DLR Falcon-20 (30 June to 18 July 2008). The Falcon-20 measurements included O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, PAN, NO<sub>y</sub>, *j*(NO<sub>2</sub>) and aerosol concentration and size. CO was measured with vacuum ultraviolet

(UV) fluorescence technique using an AEROLASER instrument (Baehr et al., 2003).

In general, during these POLARCAT campaigns, flights sampled clean air, anthropogenic pollution from Europe and Asia (in spring), North America and Asia pollution (in summer), biomass burning plumes from Canada and Siberia, and often, a mixture of anthropogenic and forest fires plumes.

**Table 2.** Summary of CO measurements onboard 6 aircraft involved during ARCTAS (DC-8, P-3B), ARCPAC (WP-3D), POLARCAT (ATR-42, Falcon-20) and YAK-AEROSIB (Antonov-30) campaigns.

Aircraft	Reference	Technique	Averaging time	Accuracy	Precision	Detection limit
DC-8	Sachse et al. (1987)	TDLAS	1 s	2%	1 ppb	N/A
P-3B	Provencal et al. (2005)	ICOS	1 s	2%	2 ppb	3 ppb
WP-3D	Holloway et al. (2000)	VUV fluorescence	1 s	1%	2 ppb	2 ppb
ATR-42	Nédélec et al. (2003)	IR absorption correlation gas analyser	30 s	5%	5 ppb	10 ppb
Falcon-20	Baehr et al. (2003)	UV fluorescence	4 s	5%	2 ppb	2 ppb
Antonov-30	Nédélec et al. (2003), Paris et al. (2008)	IR absorption correlation gas analyser	30 s	5%	5 ppb	10 ppb

### 3.2 ARCPAC-ARCTAS

The Aerosol, Radiation, and Cloud Processes affecting Arctic Climate (ARCPAC) mission was conducted by NOAA (Warneke et al., 2009). This experiment was coordinated as part of the overall POLARCAT mission and the NOAA baseline climate research station at Barrow. The campaign took place from 3 to 23 April 2008, based in Fairbanks, Alaska. Transit flights were on 3 and 23 April and research flights from Fairbanks from 11 to 21 April. The campaign investigated the chemical, optical and microphysical characteristics of aerosols and gas phase species in the Arctic springtime to determine the origin of sources (Warneke et al., 2009). The instrumentation on board the aircraft was dedicated to CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub>, PANs, SO<sub>2</sub>, VOC and halogen measurements. Moreover, aerosol speciation (AMS), optical extinction, and black carbon measurements were also made, in addition to the microphysical properties. The NOAA ARCPAC WP-3D aircraft used a vacuum UV fluorescence instrument to measure CO (Holloway et al., 2000).

Arctic Research of the Composition of the Troposphere from Aircraft and Satellites (ARCTAS) was directed by NASA (Jacob et al., 2010; Fischer et al., 2010) with flight campaigns conducted in spring and summer 2008 as part of ARCTAS-A and ARCTAS-B with flights of the NASA DC-8 and P-3B. During the spring campaign based in Fairbanks, Alaska, flights focused on Arctic haze detection, aerosol radiative forcing and anthropogenic pollution studies, dovetailing the objectives of ARCPAC. The summer campaign, based in Cold Lake, Canada, focused on boreal forest fires and long-range transport impacts on the Arctic atmosphere. On board the DC-8 many measurements were performed including aerosol properties, black carbon (BC), SO<sub>2</sub>, peroxy acetic acid, acetaldehyde, acetone, acetonitrile, benzene, isoprene, methanol, toluene, Hg, CO, O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, HCN, OH, HNO<sub>3</sub>, PAN, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Jacob et al., 2010). Measurements of CO on the NASA DC-8 as part of ARCTAS were made using a tunable diode laser absorption (TDLAS) (Sachse et al., 1987) whilst measurements on the P-3B were made using the COBALT instrument, which employs off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (oa-ICOS) (Provencal et al., 2005).

### 3.3 YAK-AEROSIB

As part of a joint French-Russian project, YAK-AEROSIB (Airborne Extensive Regional Observations in Siberia), flights were made in July 2008 with a Russian Antonov-30 over Siberia (Paris et al., 2009), and consisted of two large loops over northern and central Siberia. Flight routes, fixed six months before the campaign, were chosen with the aim of sampling boreal forest fire plumes. The most significant fire plumes were encountered on 11 July 2008 (Paris et al., 2009). During YAK-AEROSIB flights, aerosol number, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O were measured (Paris et al., 2008). CO was also measured by similar instrumentation to that on the French ATR-42 using IR absorption gas correlation (Nédélec et al., 2003; Paris et al., 2008).

## 4 Quantitative comparison between IASI and in situ profiles

### 4.1 Collocation criteria

In order to compare satellite observations and aircraft measurements, an important first step is to check the place and time coincidence. Different coincidence criteria around the flight position were tested (from  $\pm 0.2^\circ$ ,  $\pm 1$  h to  $\pm 0.5^\circ$ ,  $\pm 2$  h) and here, comparisons were conducted using a stringent collocation criterion, i.e. a box of  $0.2^\circ \times 0.2^\circ$  and time of  $\pm 1$  h. When the criteria were relaxed it appeared that IASI CO signatures were less visible and results from the comparisons were not improved. According to the stringent criteria used hereafter, the number of collocations per flight varies from 40 to 162 in spring and from 27 to 128 for the summer campaigns. This number also depends on the area covered by the aircraft, the duration of the flights and the cloud cover in the sampling area. The largest number of coincidences was obtained for the American flights during the spring campaigns, due to their polar exploration and the good coverage of the MetOp polar orbit at these high latitudes.



## 4.2 Methodology

A quantitative comparison requires a specific consideration of instrumental and retrieval characteristics. For a proper comparison of satellite data with in situ measurements, the transformation of the in situ profile with the averaging kernel and the a priori profile is required in order to take into account the sensitivity of the retrieval to the true profile (Rodgers and Connor, 2003). The retrieved profile was obtained as follows,

$$x_{\text{retrieved}} = \mathbf{A}_{\text{low}} x_{\text{high}} + (\mathbf{I} - \mathbf{A}_{\text{low}}) x_{\text{a,low}} \quad (2)$$

where  $\mathbf{A}_{\text{low}}$  represents the AK matrix characterizing the low resolution profiles,  $x_{\text{high}}$  the true profile (interpolated to the low resolution profiles levels) and  $x_{\text{a,low}}$  the a priori profile. In situ measurements were convolved with the IASI AK using Eq. (2). The aircraft profiles used in this validation exercise were recorded either during specific validation flights (e.g. ATR-42 on 3 April 2008), during take-off or landing or during deep vertical profiles in any flight. The IASI AK was applied to each in situ CO vertical profile in order to smooth the better resolved profiles before comparison with co-located IASI data. Since most co-located  $[\pm 0.2^\circ; \pm 1 \text{ h}]$  aircraft profiles were limited in altitude (compared to the full satellite profile), and in order to use the full AK matrix, the in situ profiles were extended using CO profiles retrieved from the ACE-FTS instrument in the upper troposphere and above as described in the next section.

## 4.3 ACE-FTS CO measurements used for IASI validation

ACE-FTS (Fourier Transform Spectrometer) is the main instrument of Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) mission, launched on board the Canadian SCISAT-1 satellite on 12 August 2003 (Bernath et al., 2005). It uses a Fourier Transform Spectrometer measuring IR radiation in solar occultation mode to observe vertical profiles of numerous trace species (Bernath et al., 2005; Coheur et al., 2007). Daily ACE-FTS measurements are obtained for up to fifteen sunrises and fifteen sunsets every 24 h and CO profiles are retrieved by analysing occultation sequences (Boone et al., 2005; Clerbaux et al., 2005, 2008). This processing uses a global-fit method in a general non-linear least squares minimization scheme and a set of micro-windows that vary with altitude in the fundamental 1-0 rotation-vibration band (around  $4.7 \mu\text{m}$ ) and in the overtone 2-0 band ( $2.3 \mu\text{m}$ ). The intense 1-0 band provides information in the upper atmosphere and the 2-0 band at lowest altitudes when the signal from fundamental band saturates. In this paper, we used version 2.2 of the CO operational retrievals for the spring and summer to build a climatology to complement the in situ measurements for the IASI CO validation.

All available ACE-FTS profiles from 2004 to 2009 were used to compile seasonally averaged profiles for 15 degrees

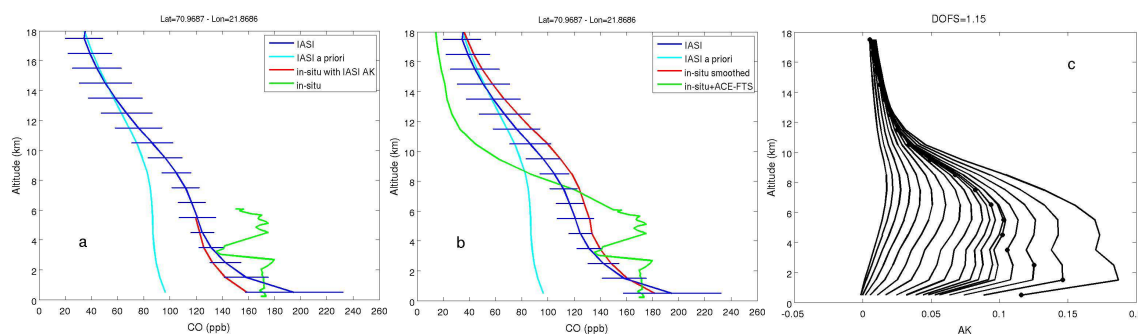
latitude bins up to 60 km (same maximum altitude as IASI profiles). We used ACE-FTS data representative of each season, February to May for spring, and June to September for summer. Only profiles where there was no gap between the aircraft maximum altitude and the ACE-FTS minimum altitude were used in the validation procedure. The maximum altitudes reached by the different aircraft were 7 km for ATR-42 and WP-3D, 8 km for Antonov-30 and P-3B, 11 km for the Falcon-20 and 12 km for DC-8, respectively. Moreover, between 7 and 12 km this climatology shows a good coherence with sample of in situ measurements onboard aircraft flying in this altitude range.

## 4.4 Results: comparison of selected representative profiles

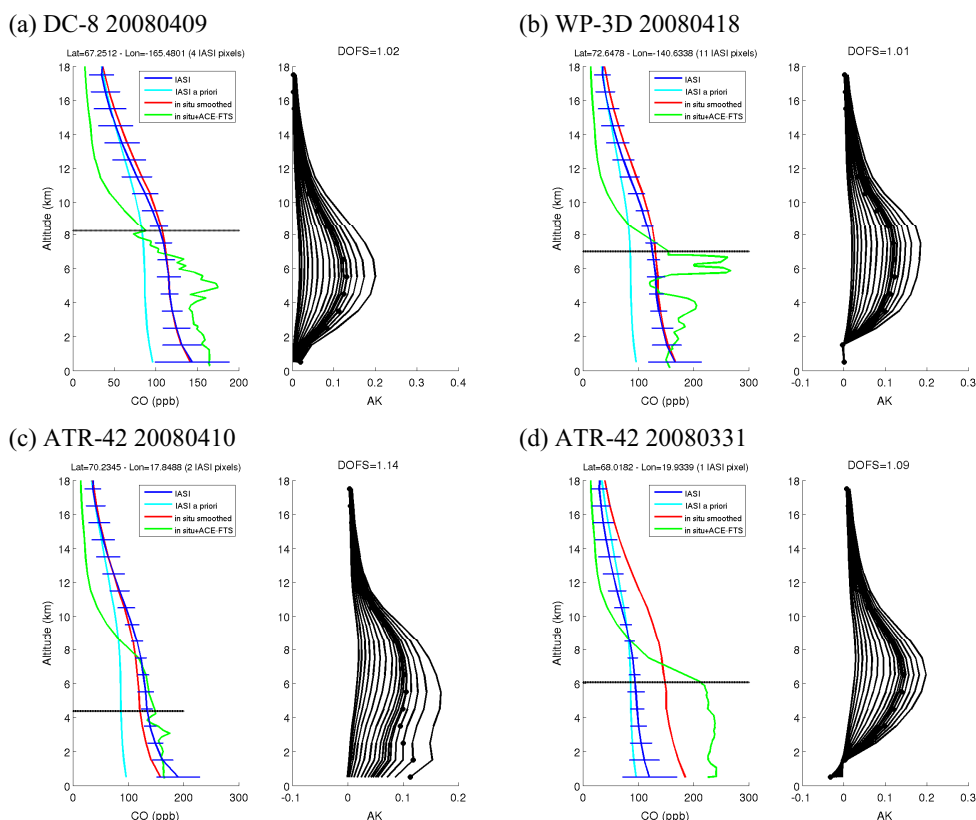
Figure 6 shows an example of an in situ profile convolved with the IASI AK and a reconstructed profile obtained by combining in situ and ACE-FTS measurements, also convolved with the IASI AK. This observation was made during the ATR-42 flight on 3 April 2008 during an IASI validation profile above the sea at  $71^\circ \text{N}$  and  $22^\circ \text{E}$ . For this case the DOFS was  $\sim 1.15$  with a maximum sensitivity between 1 to 8 km and therefore, this measurement is best represented by a tropospheric column. It can be seen that when combined with the ACE-FTS climatology (and so applying the full AK matrix), the smoothed in situ profile is closer to the retrieved values from IASI. In the following we will refer to aircraft profiles completed using the ACE-FTS climatology (and convolved with IASI AK) as “smoothed in situ profiles”. We compared the smoothed in situ and IASI measurements both in terms of mixing ratio profiles and total columns (sum of partial columns). A systematic comparison was performed for all flights. Figures 7 and 8 respectively, show examples of comparisons in spring and summer, from specific flights highlighting different sampling conditions including surface type. Figure 9 shows the position of these profiles on a land-sea-ice map.

### 4.4.1 Spring cases

Figure 7a shows a CO profile above the Chukchi Sea, close to the Alaskan coast, on 9 April (see Fig. 9a). The sea was frozen at this time and IASI did not distinguish the CO variability and the high signature around 5–6 km ( $\sim 185 \text{ ppbv}$ ). Even if the plume altitude is located at levels where IASI has good sensitivity, the signal is mixed with other layers since it corresponds to a DOFS close to 1, so that the plume is smoothed out. Nevertheless, after accounting for the limited IASI sensitivity, the agreement between smoothed in situ and IASI is good with a maximum difference between both profiles of  $2.3 \text{ ppbv}$  at 0.5 km in the in situ part (below 8.5 km) and of  $6.4 \text{ ppbv}$  at 12.5 km, where the ACE-FTS climatology was used. In case (b) the aircraft measured an aged Siberian biomass burning plume over sea ice



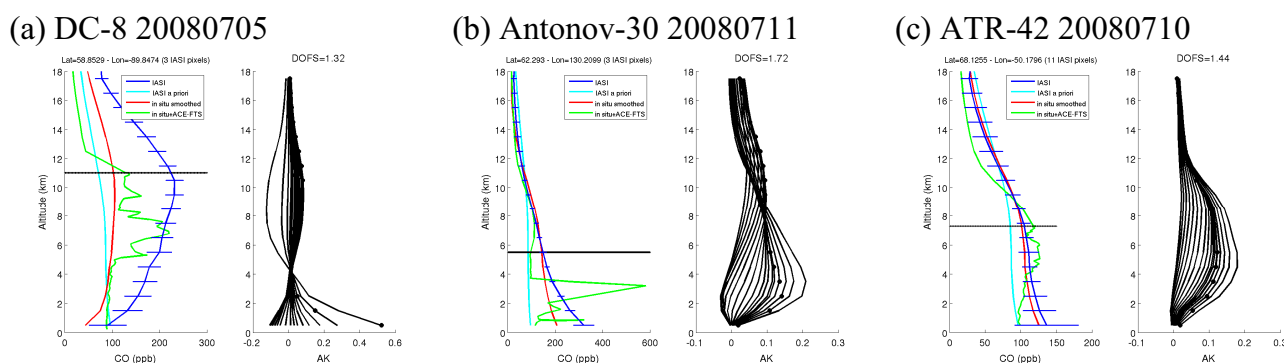
**Fig. 6.** CO profiles during ATR-42 validation flight on 3 April 2008 at 71° N and 22° E. Volume mixing ratio profiles (in ppbv) from IASI (blue) compared with in situ measurements (**a**) and in situ plus ACE-FTS climatology (green) (**b**). The cyan line is the IASI a priori and the red line is the in situ smoothed profile. The IASI error bars correspond to retrievals errors. The IASI averaging kernel is shown in (**c**). The black dots on the averaging kernel show the corresponding altitude.



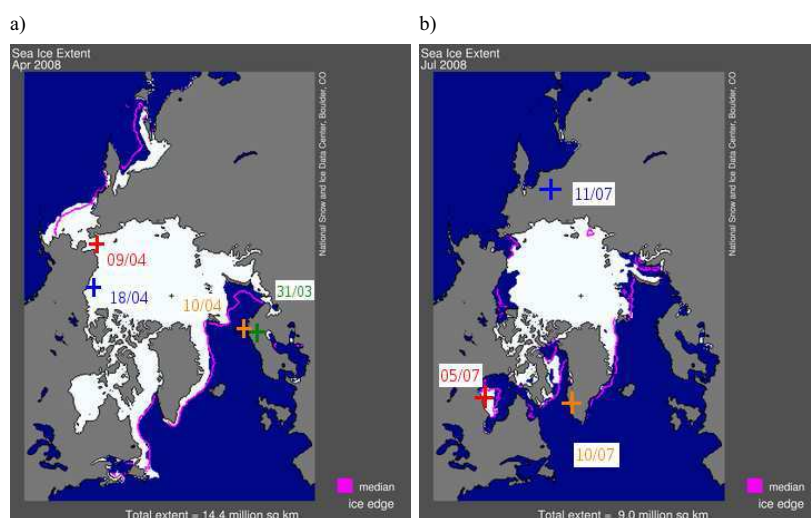
**Fig. 7.** CO profiles (in ppbv) of IASI (blue) and in situ measurements completed with ACE-FTS climatology (green) and convolved with IASI AK (red) for four examples in spring. The cyan line is the IASI a priori. For each example, the IASI averaging kernel is also plotted with the black dots showing the corresponding altitude. The IASI errors bars correspond to retrievals errors. The horizontal black line represents the flight ceiling of the aircraft in the in situ profile. In situ profiles were measured by the DC-8 on 9 April (**a**), by the WP-3D on 18 April (**b**), the ATR-42 on 10 April (**c**) and on 31 March (**d**). See text for details.

(Warneke et al., 2009) (see Fig. 9a for the location). This flight is discussed further in Sect. 5.2.1. In this example, the retrieval fully smooths out the CO enhancements observed between 2–4 km and 6–7 km. This smoothing is clearly due to the lack of vertical sensitivity with a DOFS

~1.0. Nevertheless the agreement between the IASI and the smoothed in situ profiles is good (difference always below 12 ppbv). The third example (case (c)) was measured over the sea close to the western Norwegian coast by the ATR-42 on 10 April. Over this area, the sea was not frozen (see



**Fig. 8.** Same as Fig. 7 for three examples in summer. In situ profiles were measured by the DC-8 on 5 July (a), the Antonov-30 on 11 July (b), and the ATR-42 10 July 2008 (c). See text for details.



**Fig. 9.** Monthly averaged sea ice cover maps (white area) for April (a) and July 2008 (b). The magenta line shows the 1979 to 2000 median Arctic sea-ice extent for each month (<http://www.ncdc.noaa.gov/snow-and-ice/>). The coloured crosses represent the positions of measured CO profiles shown in Figs. 7 and 8.

Fig. 9a). This case shows a better sensitivity close to the surface (and higher DOFS) compared to the two previous examples over sea ice. Except on first level, the IASI and in situ smoothed profiles are quite similar (difference below 20 ppbv). The last example (case (d)) was measured during the take-off of the ATR-42 in Sweden on 31 March (see Fig. 9a). IASI had problems detecting high CO signatures measured by the aircraft between the surface to 6 km probably due to the snow covering the land area (see data from <http://www.ncdc.noaa.gov/snow-and-ice/>), and low thermal contrast (see the AK plot) ( $|\Delta T| \sim 8.5$  K). Another explanation could be the collocation. Only one IASI collocated pixel was found and it was almost 50 min before the take-off so it is likely that IASI missed this plume. The difference between the smoothed in situ and IASI values is around 50 to 60 ppbv in altitude range of the plume.

Overall in spring, retrievals over sea resolve better the vertical distribution than over sea ice or snow. The lack of vertical sensitivity and collocation issues were found to be the main reasons influencing plume detection in the IASI data.

#### 4.4.2 Summer cases

A profile observed over Hudson Bay on 5 July shows that the DC-8 measured high CO concentrations between 5–8 km (see Fig. 8a). IASI was not able to locate precisely this signature, but still captured an enhancement between 4 and 14 km. The smoothed in situ profile clearly illustrates the lack of vertical resolution of the instrument resulting in a broad enhancement in the mid-troposphere. IASI overestimates the CO concentration compared to the in situ smoothed profile with a maximum mixing ratio at 10 km compared to 6 km in the in situ profile. However, the ACE climatology is low

in this case. Tests using higher values for the climatology in the UTLS (Upper Troposphere Lower Stratosphere) results in the smoothed in situ profile becoming closer to the IASI profile suggesting that there could have been enhanced CO concentrations at this time. Also note that the presence of sea ice in this area in spite of the season (see Fig. 9b) could explain the problem of retrieval with the limited vertical sensitivity. Moreover, the AK has higher values for the two first levels but many rows of the AK matrix are negative at the surface making difficult the retrieval at these altitudes. This explains that the in situ smoothed profile is lower than the *a priori* below 3 km. Figure 8b shows a profile observed over a fire burning region in Siberia during the landing of the Antonov-30 in July 2008 (Fig. 9b). As in the case of Siberian plume transport over Alaska in spring (Fig. 7b), the retrieval smooths out enhanced CO at 1 km and 3 km due to limited sensitivity for the levels below 3 km. This limited sensitivity is probably due to low thermal contrast between the surface and the first layers of atmosphere corresponding to the altitude of the biomass burning plume ( $|\Delta T| \sim 1.0$  K). This result in differences ranging from 17 to 113 ppbv below 4.5 km between the IASI and smoothed in situ profiles. Above 7 km, (in the ACE-FTS climatology part) this difference is around 10 ppbv. Case (c) was measured during an ATR-42 take-off in Greenland on 10 July. Both IASI and the aircraft observed clean air with 8 IASI pixels found at almost the same time as the take-off. The difference between the smoothed in situ and IASI varies from 1 to 11 ppbv between 8.5 km and 0.5 km, respectively. In this case, and considering the size of the IASI footprint, it appears that the IASI data was collected over snow-free land even though the Greenland ice sheet is situated about 100 km inland.

#### 4.4.3 Summary

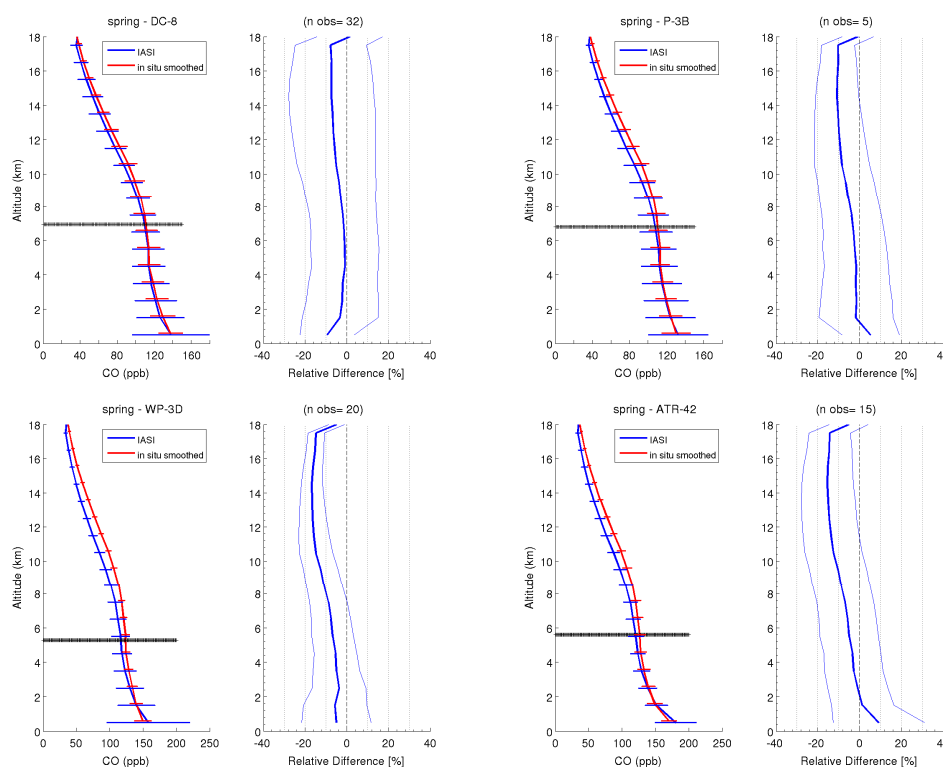
In summary, the lack of vertical sensitivity was found to be the main detrimental factor for plume detection in the IASI data. Surface type also has a major impact on the quality of the retrieval. Retrieval examples over snow in spring provided similar results as over sea ice. Overall, IASI has better vertical resolution over land, particularly in summer, than over the sea due to higher thermal contrast (Clerbaux et al., 2009). The vertical sensitivity is higher over land than over snow or sea ice. In these examples, the DOFS varied with season. It was around 1 in spring with a maximum of sensitivity between 2 and 10 km, and reached 1.7 in summer for the Antonov-30 flight case with a peak of sensitivity at 1 to 8 km, and a second peak at 10–13 km. The limited vertical sensitivity smoothed out most of pollution plumes but the application of the IASI AKs to the in situ measurements improves the agreement.

### 4.5 Results: statistical comparison of whole dataset

#### 4.5.1 Comparison by aircraft

All IASI and smoothed in situ profiles were averaged by season and by aircraft. We chose to compare the IASI retrievals by aircraft because, as explained in Sect. 3, the aircraft did not fly in the same regions or at the same time of year. Therefore, aircraft measured very different types of air mass ranging from flights over boreal fire regions and in air masses downwind of anthropogenic emission regions. Figures 10 and 11 show the comparison between IASI data and averages of the aircraft observations from different spring and summer campaigns, respectively. The number of observations varies according to the aircraft from between 5 and 32 in spring and 8 and 22 in summer. In spring, the mean smoothed in situ profiles are higher than mean IASI profiles above 6 km which is generally where the climatology part applied. The difference between both profiles reaches  $\sim 10$  ppbv (17% maximum) close to 10 km for the WP-3D and the ATR-42. This difference is similar to the 15% bias found between ACE-FTS and MOZAIC in Clerbaux et al. (2008). For the DC-8, the smoothed in situ CO is always higher than IASI by only a few ppbv ( $\sim 3$ – $4$  ppbv) and for the P-3B, both profiles are relatively similar up to 6 km. In summer, for each aircraft datasets, IASI CO is higher than smoothed in situ CO below 8 km altitude where mainly in situ aircraft data was used. This bias is found for all polluted cases. Moreover, with the DC-8 and P-3B the smoothed in situ CO is higher than IASI CO at each level. The bias between the ATR-42 and the Falcon-20, mentioned in Sect. 3.1, is not found in this kind of comparison due to the smoothing with the IASI AK. The CO in situ profiles over Greenland from the ATR-42 and the Falcon-20 are quite similar. Due to the lack of IASI vertical sensitivity at the lowest altitudes, maximum differences are found at the surface (120 ppbv with the P-3B and 20–30 ppbv with the other four aircraft). Nevertheless, the relative difference is always below 20% and in line to similar validation studies using MOPITT (Emmons et al., 2007) and TES (Lopez et al., 2008) at mid-latitudes. This seasonal difference close to the surface is correlated to the IASI increased surface sensitivity in summer. The DOFS varies between 1.0 and 1.10 in spring with a maximum of sensitivity between 2 and 10 km, and in summer between 1.45 and 1.55 with generally peak sensitivity at 2–8 km, and often a second region of enhanced sensitivity at 9–12 km (not shown).

This comparison was also performed for total columns with average values summarized in Table 3 for the spring campaigns, and Table 4 for the summer campaigns. The mean total columns from IASI and estimated from the smoothed in situ profiles are in good agreement with an absolute value of relative differences ranging from 1.4% to 5.2% in spring with the WP-3D and the DC-8, respectively, and ranging from 5 to 10% in summer. These results are consistent with previous validation studies (e.g. Emmons et al.,



**Fig. 10.** Average IASI CO profiles (blue line) and smoothed in situ profiles (red line) in ppbv for each spring aircraft campaigns (left panel) and the relative difference (%) as given in Table 3 (thick blue line) and standard deviation (thin blue lines). The smoothed in situ profiles are the in situ aircraft measurements completed with the ACE-FTS climatology and convolved with IASI AK (see text for details). The horizontal black line represents the mean position of the maximum altitude reached by each particular aircraft. Errors bars represent the variability of measurements.

**Table 3.** Average IASI and in situ smoothed CO total columns, standard deviations and relative differences calculated as followed:  $[(\text{IASI} - \text{in situ}) \times 2] / (\text{IASI} + \text{in situ}) \times 100$  for each spring campaign.

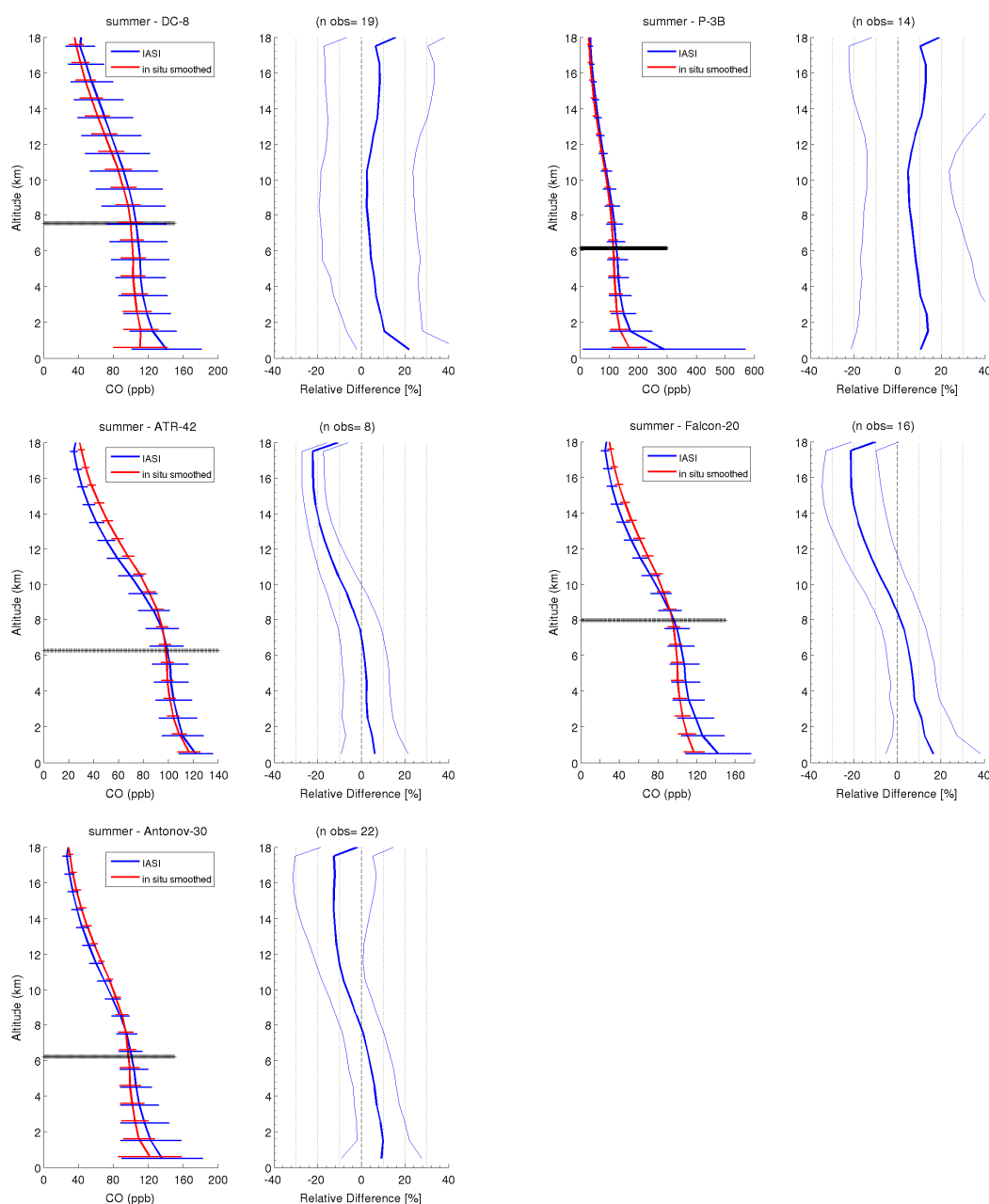
CO Total Column ( $10^{18}$ molecules/cm $^2$ )	DC-8	P-3B	ATR-42	WP-3D
IASI	$2.22 \pm 0.32$	$2.16 \pm 0.38$	$2.45 \pm 0.28$	$2.25 \pm 0.30$
smoothed in situ*	$2.19 \pm 0.33$	$2.15 \pm 0.17$	$2.56 \pm 0.19$	$2.37 \pm 0.14$
relative difference (%)	1.36	0.46	−4.39	−5.19

\* See text for details.

**Table 4.** As Table 3 for each summer campaign.

CO Total Column ( $10^{18}$ molecules/cm $^2$ )	DC-8	P-3B	ATR-42	Falcon-20	Antonov-30
IASI	$2.15 \pm 0.54$	$2.51 \pm 0.74$	$1.72 \pm 0.25$	$1.88 \pm 0.38$	$1.95 \pm 0.33$
smoothed in situ*	$1.93 \pm 0.34$	$2.26 \pm 0.53$	$1.63 \pm 0.26$	$1.74 \pm 0.28$	$1.82 \pm 0.17$
relative difference (%)	10.78	10.48	5.37	7.73	6.90

\* See text for details.

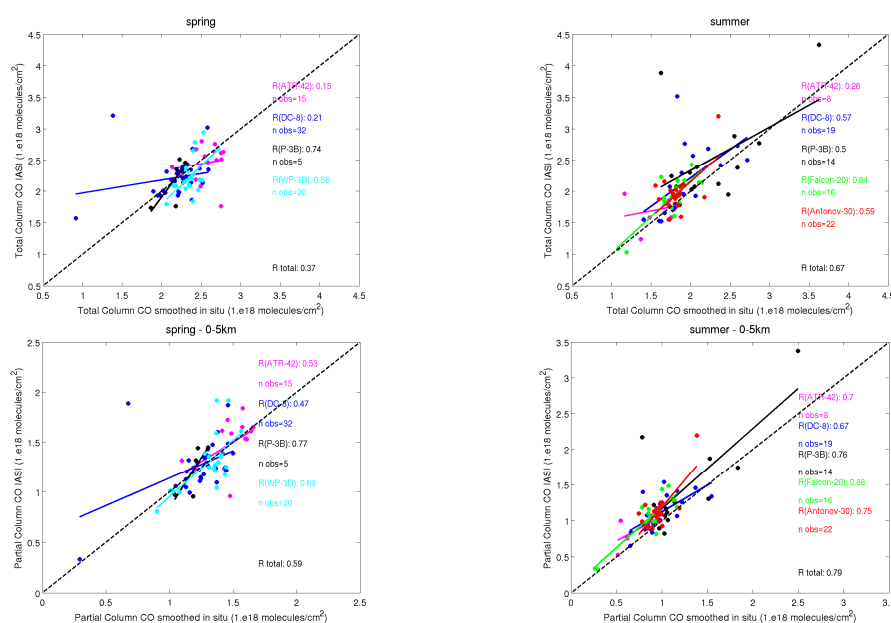


**Fig. 11.** Same as Fig. 10 for summer campaigns.

2007) and show that for low DOFS, the differences for total columns between IASI and the smoothed in situ measurements are low. For each summer case, the smoothed in situ CO total column is lower than IASI CO total column; this also applies to two aircraft (DC-8 and P-3B) in spring. Figure 12 shows the correlation between all CO total column data. In both seasons the lowest correlation coefficient,  $r$ , is obtained in the comparison with the ATR-42 data with  $r = 0.15$  in spring and  $r = 0.26$  in summer. In spring, the correlation coefficient reaches 0.74 with the P-3B but it should be noted that only 5 profiles were available. For the other

aircraft the correlation coefficient is 0.21 and 0.58 for DC-8 and WP-3D, respectively. In summer, the highest correlation ( $r = 0.84$ ) is found between IASI and the DLR Falcon data using 16 profiles and ranges between 0.50 and 0.60 for the other aircraft.

Limiting the comparison to partial columns, comparing thereby the in situ part and not a combination of in situ and climatology, improves the correlations in the 0 to 5 km layer, and varies between aircraft from 0.47 to 0.77 in spring and from 0.66 to 0.88 in summer (see Fig. 12). In both seasons, the correlations with the ATR-42, which flew to the lowest



**Fig. 12.** Scatter plots of IASI and smoothed in situ CO total columns (top) and 0–5 km partial columns (bottom) for the spring (left panel) and the summer (right panel) campaigns. The coloured lines represent the linear regression between data points for each aircraft: ATR-42 (magenta), DC-8 (blue), P-3B (black), WP-3D (cyan), Falcon-20 (green), and Antonov-30 (red). The black dotted line, of unity slope, is shown for reference.

maximum altitudes (up to 6–7 km), are the most improved giving 0.53 in spring and 0.70 in summer. In spring, the IASI collocated profiles with the ATR-42 have the higher sensitivity close to surface. These two factors highlight the importance of a good climatology to complete the profile. Correlations between IASI and the combined dataset using all the aircraft data were also computed. In this case, differences between aircraft measurements and sampling of different air masses need to be kept in mind. The overall correlations are 0.37 in spring and 0.67 in summer and improve to 0.59 in spring and 0.79 in summer when only considering partial columns.

Moreover, these correlations also show, for total columns as well as for partial columns, that when the correlation is higher than 0.5, IASI values are generally lower than the smoothed in situ values in spring and the inverse in summer.

Overall, this evaluation shows in the spring months maximum differences above 6 km where the ACE climatology has been used. This results in differences in the total columns varying between 1.4% and 5.20% (absolute values) according to aircraft. In summer IASI is always higher than smoothed in situ vertical profiles (20%) leading to column differences of up to reaching 11% but correlations are better due to better IASI performance over the land. Again, for the low flying aircraft results are improved when comparing just to partial columns.

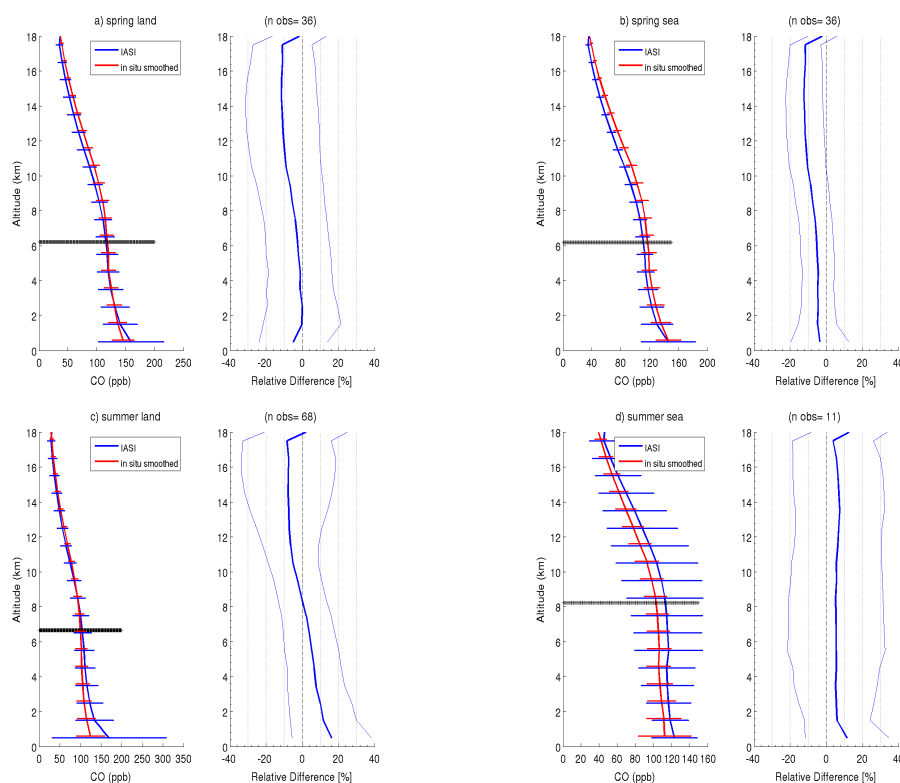
#### 4.5.2 Impact of surface type

Overall, the DOFS were around 1 in spring whatever surface types and 1.6 over land, and 1.3 over the ocean in summer. This difference is related to a better thermal contrast in the radiance spectra measurements over land in summer where the diurnal surface temperature contrast is more intense than over sea due to the limited heat water capacity (Clerbaux et al., 2009). In spring the maximum sensitivity is found between 2 and 10 km for all surfaces. In summer there are two peaks: between 1–8 km and 8–12 km over land, and between 1–3 km and 4–11 km over the sea (not shown).

A study was performed to evaluate the impact of surface type on IASI CO measurements. All the profiles (and corresponding total columns) were averaged according to season, by aircraft, and then separated by sea and land surface type. It should be noted that during the spring campaigns, the same number of observations were performed over the land and sea (36 each) whereas in summer more profiles were obtained over the land (68) with only 11 over the sea. Moreover, in spring most profiles were taken over snow or frozen sea.

In spring, over both surface types, the maximum difference between smoothed in situ and the IASI profiles is close to 10%. In spring, over land (Fig. 13a), IASI is similar or slightly higher than smoothed in situ measurements below 6 km while over the sea (Fig. 13b) it is lower by a few ppbv. In summer, IASI is higher than the smoothed in situ below 8.5 km over land and sea. Over land this difference varies from 0.2% (8.5 km) to 16% (0.5 km) (Fig. 13c) whereas over





**Fig. 13.** Average IASI CO profiles (blue line) and smoothed in situ profiles (red line) in ppbv for each season (spring in top panels and summer in bottom panels), over land (**a** and **c**) and sea (**b** and **d**). Relative differences (see Table 5) (thick blue line) and standard deviation (thin blue lines) are also plotted as a function of altitude. The horizontal black line represents the mean position of the maximum altitude reached by each particular aircraft. Errors bars represent the variability of measurements.

the sea (Fig. 13d), IASI CO is about 10 ppbv (maximum 11%) higher than smoothed in situ CO at all altitudes.

When comparing IASI CO total columns and the corresponding smoothed in situ data, a good correlation is found over sea in spring (0.73) and over land in summer (0.69). Worse agreements are found in spring over the land (correlation 0.16) and over the sea in summer (0.33). Whatever the surface type, in spring, the mean IASI total column is lower than the corresponding smoothed in situ total columns. The opposite is found in summer (Table 5) with a maximum difference of 12%. The comparison using just partial columns (0–5 km) again improves the correlations with 0.48 over the land and 0.78 over the sea for spring and with 0.81 over the land and 0.51 over the sea in summer (not shown).

Over both surface types, as the comparison by aircraft, we still observe a difference of 10% in spring between profiles. And IASI still has higher values than the smoothed in situ values below 8.5 km in summer (maximum 16%) and for total columns (maximum 12%).

## 5 Further insights into Arctic CO distributions

### 5.1 Spring and summer total columns

Figure 5 shows the average total CO columns for the month of April and July in 2008. It highlights the seasonal cycle of CO with higher concentrations in spring due to its longer lifetime following accumulation during the winter, as well as the main anthropogenic emission regions over Asia, North America and Europe. Boreal fire regions can be seen in spring over Siberia and over Siberia and Canada in summer. Evidence for transport of enhanced CO downwind of continental regions can also be seen.

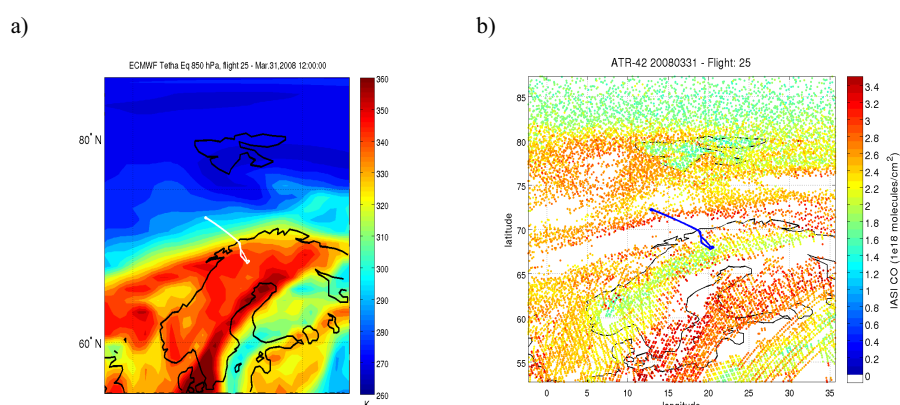
During April 2008, pollution was transported from agricultural fires in eastern Europe/western Russia, boreal fires in Siberia and from anthropogenic source regions in Asia across the high Arctic Ocean. European pollution was also transported into northern Scandinavia. Plumes from Asia and Europe were observed by the ATR-42 (Adam de Villiers et al., 2010) and some across to Alaska and northern Canada (Warneke et al., 2009). Siberian burning plumes were transported to Alaska by cyclonic activity near Lake Baikal and over the northern Pacific (Fuelberg et al., 2010). An example of the kind of measurements collected during spring is



**Table 5.** Average IASI and in situ smoothed CO total columns, standard deviations and relative differences calculated as followed:  $[(\text{IASI} - \text{insitu}) \times 2] / (\text{IASI} + \text{insitu}) \times 100$ ; for each season, according to surface type.

CO Total Column ( $10^{18}$ molecules/cm <sup>2</sup> )	spring		summer	
	land	sea	land	sea
IASI	$2.24 \pm 0.37$	$2.31 \pm 0.27$	$2.02 \pm 0.52$	$2.31 \pm 0.54$
smoothed in situ*	$2.26 \pm 0.33$	$2.37 \pm 0.23$	$1.87 \pm 0.39$	$2.04 \pm 0.26$
relative difference (%)	−0.89	−2.56	7.71	12.41

\* See text for details.

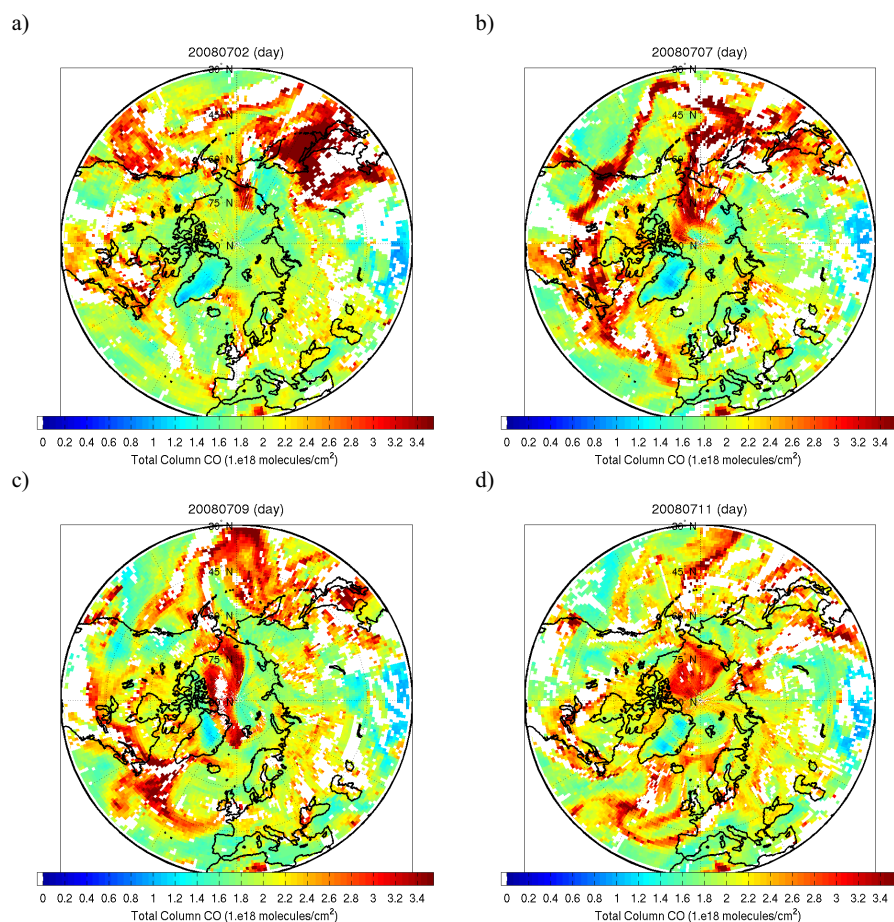


**Fig. 14.** ECMWF potential equivalent temperature at 850 hPa above Scandinavia (a) and daytime IASI CO total column map (b) on 31 March 2008. On both maps, the ATR-42 flight track is also shown (white line in panel a and blue line in panel b).

shown in Fig. 14 when, as part of POLARCAT-France, measurements were made north of Scandinavia. In this example, on 31 March 2008, IASI measurements show strong gradients over this region (Fig. 14b). They correspond to the position of the polar front, which blocked European pollution to the south (Fig. 14a). Note that since clouds were associated with the front and only clear-sky measurements are analysed with IASI, there is a lack of IASI observations over this area. Moreover, the lower total column values over Spitsbergen show the impact of topography and snow on the retrieval, or sea ice up to 82° N. This shows the impact of low sensitivity over sea ice or snow as observed with cases in Fig. 7.

Summer meteorological conditions were different and, in general, weather systems were less intense during, for example, the ARCTAS-B period compared to the spring (Fuehlberg et al., 2010). During the aircraft campaigns based in western Greenland in July 2008 rather clean air masses were sampled at the beginning of the month. Then, a series of low-pressure systems transported North American anthropogenic pollution and Canadian biomass burning plumes over southern Greenland. This was followed by air masses arriving from the north transporting pollution from Siberian boreal fires or Asia anthropogenic emission regions. The ARCTAS-B flights sampled Canadian boreal fire plumes (Jacob et al., 2010) whereas the YAK flights sampled Siberian

fires (Paris et al., 2009). The daily coverage of IASI allows the detection of the CO long-range transport events. An example is illustrated in Fig. 15 which shows snapshots of four daily total column maps during July 2008. On 2 July 2008 (Fig. 15a), CO source regions can be seen over Asia and North America. CO plumes from Asia were transported out of the continent and were divided into two branches on 7 July (Fig. 15b), one part crossing the North Pole and the second reaching the western coast of North America. In addition, North American plumes were transported across the North Atlantic towards Greenland by frontal systems. By the 9 July (Fig. 15c), the Asian plume was transported directly over the Arctic to Greenland and the North American plumes either reached western Europe or were transported further north over Greenland. The case of Asian plume transport over the Arctic to Greenland is discussed in detail in Soderman et al. (2010). On 11 July (Fig. 15d), aged plumes can still be seen over Greenland although they were diluted due to mixing with cleaner air masses. Also due to higher orography over Greenland, CO enhancements (plumes) are less evident in the IASI data.



**Fig. 15.** Daily IASI CO total column maps on a  $1^\circ \times 1^\circ$  grid for the 2 July (a), 7 July (b), 9 July (c) and 11 July (d) 2008.

## 5.2 Spatial plume distributions seen by IASI

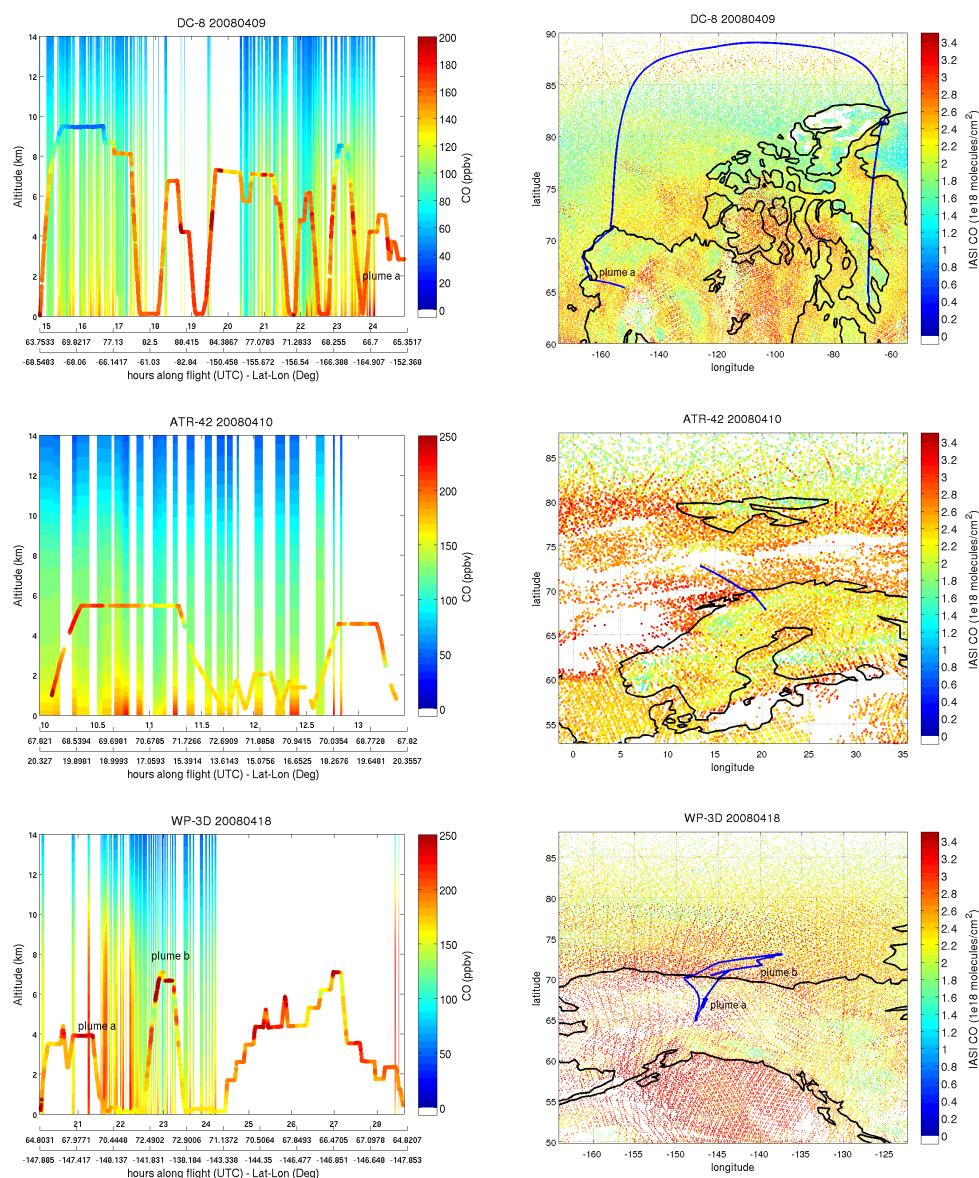
In this section, we illustrate the ability of IASI to observe CO plumes at high spatial resolution given the spatial footprint of the instrument. We also show direct comparisons between the aircraft data and IASI data along the aircraft flight tracks, i.e. without accounting for the IASI limited vertical sensitivity. Since we show comparisons along horizontal and vertical legs of flights we have not applied the IASI AK in these cases. This qualitative approach illustrates the ability of IASI to detect different plumes at different altitudes and also shows the influence of surface type on column retrievals.

### 5.2.1 Selected spring flights

Figure 16 shows three examples of CO distributions observed by the aircraft during spring flights of the DC-8, the ATR-42 and the WP-3D, along with the corresponding IASI retrievals highlighting the snow-sea ice/sea differences discussed in Sect. 4.4.1. The number of IASI collocation was 162, 29 and 44, respectively. On 9 April, the DC-8 flew across the North Pole from Iqaluit (eastern coast of

Canada) to Fairbanks (Alaska). IASI detected an enhancement due European pollution (see [http://www.espo.nasa.gov/arctas/docs/flight/2008-4-9\\_dc8\\_report.pdf](http://www.espo.nasa.gov/arctas/docs/flight/2008-4-9_dc8_report.pdf)) at the end of the flight (“plume a”) above the land between the ground and 2 km. However, the retrieved concentrations are lower than the in situ measurement by about 40 ppbv. As discussed in Sect. 4.4.1 and illustrated in Fig. 7a, the main part of the flight was above the sea ice or above the snow and most of the IASI CO data have a DOFS around 1.0 and thus a lack of sensitivity at low altitudes.

On 10 April, IASI observed another plume (CO  $\sim 160$  ppbv measured in situ) above the Arctic Ocean close to the surface between 11:40 and 12:30 UTC. As shown in Fig. 7c (corresponding to the second profile during this flight) the DOFS was around 1.10 in this region. Note that IASI did not detect a CO signature in the first hour of this flight. Snow covered land can explain this lack of vertical sensitivity. The total IASI columns for this day clearly show plumes that have been transported from Asia which, as discussed in detail by Adam de Villiers et al. (2010), were mixtures of plumes originating from Asian pollution and dust as well as Siberian forest fire plumes. The comparison with the 31 March (Fig. 14)



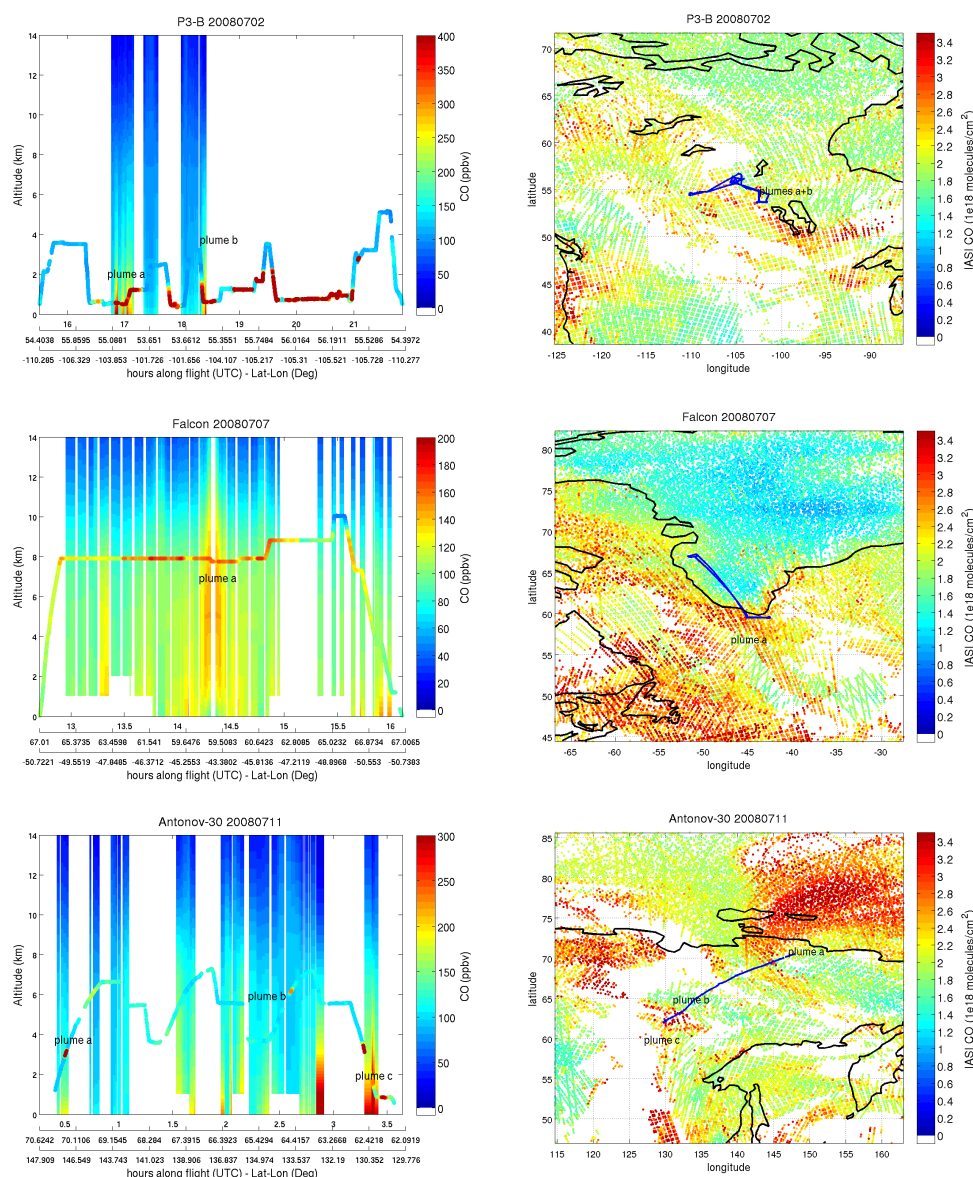
**Fig. 16.** Left: cross-sections representing the CO mixing ratio (in ppbv) measurements along the DC-8 flight on 9 April (top), the ATR-42 flight on 10 April (middle), and the WP-3D flight on 18 April 2008 (bottom), compared with IASI CO distributions with a criterion of  $[\pm 0.2^\circ; \pm 1 \text{ h}]$ . In situ CO is plotted as a function of altitude versus UTC time along each flight. Corresponding aircraft positions in latitude and longitude are also given. Right: day-time IASI CO column observations in molecules/cm<sup>2</sup> in the region of the flights (track shown in blue).

shows the evolution of type of pollution, with an influence of European pollution during first days of the POLARCAT-France campaign and Asian pollution at the end.

On 18 April, the WP-3D sampled a plume originating from Kazakhstan agricultural fires (aged 7–9 days) and a forest fire plume from Lake Baikal, Siberia (aged 4–5 days). These plumes, identified in Fig. 16c as “plume a” and “plume b”, are described in detail by Warneke et al. (2009). IASI observed a signature of the agricultural fire plumes around 4 km (“plume a”) corresponding to about

215 ppbv compared to 223 ppbv observed by the NOAA P3 aircraft (maximum around 250 ppbv). IASI did not observe Siberian forest fire signature during the ascent and the descent around 23:00 UTC (plume b), due to the lack of sensitivity ( $\text{DOFS} \sim 1.0$ ) over frozen sea at this time of year (see Fig. 7b). Nevertheless, enhanced CO was observed over the whole region of the flight as shown in the total column map.





**Fig. 17.** Same as Fig. 16 for the P-3B flight on 2 July (top), Falcon-20 flight on 7 July (middle) and Antonov-30 flight on 11 July 2008 (bottom).

### 5.2.2 Selected summer flights

Figure 17 shows three examples of summer flights showing IASI's capability to detect plumes of different origins downwind and over emission regions. The total column maps show the data for each flight at higher resolution than in Fig. 15. Along a P-3B flight on 2 July very close to Canadian boreal fires (see map in Fig. 17), relatively good agreement is found between IASI and in situ CO measurements in the boundary layer with large CO signatures at 17:00 UTC and 18:30 UTC, labelled “plume a” and “plume b”, respectively. This is despite the fact that only 23 IASI pixels were found in the flight area. For both plumes, the maximum CO

measured by the aircraft was around 1 ppmv. IASI observed lower values compared to the non-corrected aircraft data of around 700 ppbv in “plume a” and 450 ppbv in “plume b”. The IASI DOFS are around 1.5 and the sensitivity is highest between 2 and 7 km (not shown). During this flight, the NASA P-3B flew directly inside boreal forest fire plumes that were also detected by IASI in the south-eastern part of the flight. Two plumes, located around 0.5 to 1.2 km and 0.6 to 1.8 km, respectively, were observed by IASI below 4 km. Background concentrations were also reasonably well observed after 18:00 UTC.

On 7 July, the Falcon-20 flew in a mixture of North American forest fire and anthropogenic plumes in southern Greenland (see maps in Fig. 17 and Fig. 15b). A strong gradient is apparent between the plumes over the ocean and the ice sheet in Greenland still showing the problem of topography on total columns values. Fifty-eight IASI collocations were found with a mean DOFS of 1.40 for this flight. The in situ measured CO was around 160 ppbv and IASI CO observed about 120 ppbv. The DLR Falcon-20 measured a more extensive plume (in latitude) than IASI showing the IASI's difficulties to detect CO enhancement over the ice sheet.

On 11 July the Antonov-30 sampled forest fires plumes over Siberia during landing ("plume c") (see also discussion in Sect. 4.4.2). This case is also described in detail in Paris et al. (2009). The plume was encountered at low altitudes in the boundary layer very close to the fire source region. IASI detected a signature around 350 ppbv when more than 600 ppbv was measured by the aircraft. In this case, the IASI DOFS was around 1.7 (see Fig. 8b). Two other CO plumes were also observed by the aircraft during this flight ("plume a" and "plume b") but were not detected by IASI. These plumes were too thin for the satellite instrument vertical sensitivity to be detected. Concentrations in clean background air were also well captured by IASI during the rest of the flight. It means that, in this case, the *a priori* used in the retrieval is in good agreement with in situ observations. IASI also observed a CO plume transport further north and CO emissions over western Siberia (not in the flight area). Overall, IASI achieves better vertical sensitivity in the summer over the Arctic than in the spring, due to a higher thermal contrast, resulting in improved detection of CO plumes during these hotter months.

## 6 Conclusions

This paper reports a detailed comparison of CO data obtained from the IASI satellite-borne mission with in situ aircraft measurements measured as part of the POLARCAT project in spring and summer 2008. Aircraft data were collected in different parts of the Arctic in air masses originating from anthropogenic and forest fire emission regions. Data were also collected close to boreal forest fires over Siberia and Canada. IASI was able to detect several fire events as well as high CO signatures in the boundary layer due to forest fires in July 2008. It also provides high spatial information about CO plume distributions due to its high resolution footprint which can be used to interpret aircraft observations. We illustrated that the detection of high CO events is more difficult over sea ice and snow because IASI CO retrievals show less sensitivity near the ground for cases associated with low thermal contrast.

For the comparison IASI data were selected using a collocation criterion of  $[\pm 0.2^\circ; \pm 1 \text{ h}]$  around the flights. Relaxing the collocation criterion did not lead to an improvement

in the results due to the fact that air masses of different origin were likely to have been sampled. Aircraft profiles were completed with a seasonal and latitudinal climatology based on ACE-FTS data averaged from 2004 to 2009 above aircraft maximum flight ceilings and convolved with the IASI averaging kernels (called smoothed in situ profiles). Overall, the results presented here show that IASI performs in Arctic as well, or better than other satellite instruments measuring CO which have been validated at mid-latitudes. In spring differences of  $\sim 10$  ppbv (maximum 17%) were found for the profiles and between 1 to 5% for the total columns. In summer, for all the cases investigated, the difference between profiles can reach 20% below 8 km. For summertime total columns a 12% maximum difference was found although this value varies as a function of surface type. Nevertheless, due to a better thermal contrast in summer and thus a better vertical sensitivity, more particularly over land, the correlations for total columns were better in summer from 0.26 to 0.84 against from 0.15 to 0.74 in spring.

In spite of these difficulties, the analysis presented here has shown the capability of IASI to observe long-range transport of CO into the Arctic and its potential to detect spatial and broad vertical structure of pollutant plumes. This validation work needs to be extended to other latitudes using other aircraft data (e.g. MOZAIC), and to other species (e.g. ozone) retrieved by IASI. Assimilation of IASI CO in global models can be used to quantify pollution export to the Arctic, the budgets of CO and ozone as well as to better constrain CO sources.

*Acknowledgements.* M. Pommier was supported by a grant from CNES (Centre national d'Etudes Spatiales) and by NOVELTIS. IASI was developed and built under the responsibility of CNES and flies onboard the MetOp satellite as part of the Eumetsat Polar system. The IASI L1 data are received through the Eumetcast near real time data distribution service. IASI L1 and L2 data are stored in the Ether French atmospheric database (<http://ether.ipsl.jussieu.fr>). We thank Raphaël Adam de Villiers for his contribution to this work. The research in Belgium was funded by the "Actions de Recherche Concertées" (Communauté Française), the Fonds National de la Recherche Scientifique (FRS-FNRS F.4511.08), the Belgian State Federal Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs and the European Space Agency (ESA-Prodex C90-327). POLARCAT-France was funded by French ANR, CNES, CNRS-INSU (LEFE-CHAT), IPEV and also EUFAR. POLARCAT-GRACE was funded by DLR. The YAK-AEROSIB campaigns were funded by the CNRS-DRI (France), the French Ministry of Foreign Affairs, CEA (France), POLARCAT France/Norway, RAS (Russia) and RFBR (Russia), and operated in collaboration with IAO-SB-RAS, Tomsk, Russia. The ACE mission is supported primarily by the Canadian Space Agency and the UK Natural Environment Research Council (NERC). The authors are grateful to CNRS-INSU for publication support.

Edited by: P. Monks



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

## References

- de Villiers, R. A., Ancellet, G., Pelon, J., Quennehen, B., Schwarzenboeck, A., Gayet, J. F., and Law, K. S.: Airborne measurements of aerosol optical properties related to early spring transport of mid-latitude sources into the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5011–5030, doi:10.5194/acp-10-5011-2010, 2010.
- Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nédélec, P., Kukui, A., Borbon, A., and Perros, P.: Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 383–411, doi:10.5194/acp-9-383-2009, 2009.
- Atlas, E. L., Ridley, B. A., and Cantrell, C. A.: The Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) Experiment: Introduction, *J. Geophys. Res.*, 108(D4), 8353, doi:10.1029/2002JD003172, 2003.
- Badr, O. and Probert, S. D.: Carbon monoxide concentration in the Earth's atmosphere, *Appl. Energy*, 50(4), 339–372, 1995.
- Baehr, J., Schlager, H., Ziereis, H., Stock, P., van Velthoven, P., Busen, R., Ström, J., and Schumann, U.: Aircraft observations of NO, NO<sub>y</sub>, CO, and O<sub>3</sub> in the upper troposphere from 60° N to 60° S – Interhemispheric differences at midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1598, doi:10.1029/2003GL016935, 2003.
- Bernath, P. F., McElroy, C. T., Abrams, M. C., Boone, C. D., Butler, M. H., Camy-Peyret, C., Carleer, M., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Colin, R., DeCola, P., DeMazière, M., Drummond, J. R., Dufour, D., Evans, W. F. J., Fast, H., Fussen, D., Gilbert, K., Jennings, D. E., Llewellyn, E. J., Lowe, R. P., Mahieu, E., McConnell, J. C., McHugh, M., McLeod, S. D., Michaud, R., Midwinter, C., Nassar, R., Nichitiu, F., Nowlan, C., Rinsland, C. P., Rochon, Y. J., Rowlands, N., Semeniuk, K., Simon, P., Skelton, R., Sloan, J. J., Soucy, M.-A., Strong, K., Tremblay, P., Turnbull, D., Walker, K. A., Walkty, I., Wardle, D. A., Wehrle, V., Zander, R., and Zou, J.: Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386, 2005.
- Boone, C. D., Nassar, R., Walker, K. A., Rochon, Y., McLeod, S. D., Rinsland, C. P., and Bernath, P. F.: Retrievals for the atmospheric chemistry experiment Fourier-transform spectrometer, *Appl. Optics*, 44, 7218–7231, 2005.
- Boynard, A., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Turquety, S., George, M., Hadji-Lazaro, J., Keim, C., and Meyer-Arnek, J.: Measurements of total and tropospheric ozone from IASI: comparison with correlative satellite, ground-based and ozonesonde observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6255–6271, doi:10.5194/acp-9-6255-2009, 2009.
- Clarisse, L., Coheur, P. F., Prata, A. J., Hurtmans, D., Razavi, A., Phulpin, T., Hadji-Lazaro, J., and Clerbaux, C.: Tracking and quantifying volcanic SO<sub>2</sub> with IASI, the September 2007 eruption at Jebel at Tair, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7723–7734, doi:10.5194/acp-8-7723-2008, 2008.
- Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Barret, B., Carleer, M., Colin, R., Semeniuk, K., McConnell, J. C., Boone, C., and Bernath, P.: Carbon monoxide distribution from the ACE-FTS solar occultation measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L16S01, doi:10.1029/2005GL022394, 2005.
- Clerbaux, C., George, M., Turquety, S., Walker, K. A., Barret, B., Bernath, P., Boone, C., Borsdorff, T., Cammas, J. P., Catoire, V., Coffey, M., Coheur, P.-F., Deeter, M., De Mazière, M., Drummond, J., Duchatelet, P., Dupuy, E., de Zafra, R., Eddounia, F., Edwards, D. P., Emmons, L., Funke, B., Gille, J., Griffith, D. W. T., Hannigan, J., Hase, F., Höpfner, M., Jones, N., Kagawa, A., Kasai, Y., Kramer, I., Le Flochmoën, E., Livesey, N. J., López-Puertas, M., Luo, M., Mahieu, E., Murtagh, D., Nédélec, P., Pazmino, A., Pumphrey, H., Ricaud, P., Rinsland, C. P., Robert, C., Schneider, M., Senten, C., Stiller, G., Strandberg, A., Strong, K., Sussmann, R., Thouret, V., Urban, J., and Wiacek, A.: CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2569–2594, doi:10.5194/acp-8-2569-2008, 2008.
- Clerbaux, C., Boynard, A., Clarisse, L., George, M., Hadji-Lazaro, J., Herbin, H., Hurtmans, D., Pommier, M., Razavi, A., Turquety, S., Wespes, C., and Coheur, P.-F.: Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/MetOp sounder, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6041–6054, doi:10.5194/acp-9-6041-2009, 2009.
- Coheur, P.-F., Herbin, H., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Wespes, C., Carleer, M., Turquety, S., Rinsland, C. P., Remedios, J., Hauglustaine, D., Boone, C. D., and Bernath, P. F.: ACE-FTS observation of a young biomass burning plume: first reported measurements of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, H<sub>2</sub>CO and PAN by infrared occultation from space, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5437–5446, doi:10.5194/acp-7-5437-2007, 2007.
- Coheur, P.-F., Clarisse, L., Turquety, S., Hurtmans, D., and Clerbaux, C.: IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5655–5667, doi:10.5194/acp-9-5655-2009, 2009.
- Emmons, L. K., Pfister, G. G., Edwards, D. P., Gille, J. C., Sachse, G., Blake, D., Wofsy, S., Gerbig, C., Matross, D., and Nédélec, P.: Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) validation exercises during summer 2004 field campaigns over North America, *J. Geophys. Res.*, 112, D12S02, doi:10.1029/2006JD007833, 2007.
- Fehsenfeld, F. C., Ancellet, G., Bates, T. S., Goldstein, A. H., Hardisty, R. M., Honrath, R., Law, K. S., Lewis, A. C., Leitch, R., McKeen, S., Meagher, J., Parrish, D. D., Pszenny, A. A. P., Russell, P. B., Schlager, H., Seinfeld, J., Talbot, R., and Zbinden, R.: International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT): North America to Europe-Overview of the 2004 summer field study, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S01, doi:10.1029/2006JD007829, 2006.
- Fisher, J. A., Jacob, D. J., Purdy, M. T., Kopacz, M., Le Sager, P., Carouge, C., Holmes, C. D., Yantosca, R. M., Batchelor, R. L., Strong, K., Diskin, G. S., Fuelberg, H. E., Holloway, J. S., Hyer, E. J., McMillan, W. W., Warner, J., Streets, D. G., Zhang, Q., Wang, Y., and Wu, S.: Source attribution and interannual variability of Arctic pollution in spring constrained

- by aircraft (ARCTAS, ARCPAC) and satellite (AIRS) observations of carbon monoxide, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 977–996, doi:10.5194/acp-10-977-2010, 2010.
- Fuelberg, H. E., Harrigan, D. L., and Sessions, W.: A meteorological overview of the ARCTAS 2008 mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 817–842, doi:10.5194/acp-10-817-2010, 2010.
- George, M., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Turquety, S., Coheur, P.-F., Pommier, M., Hadji-Lazaro, J., Edwards, D. P., Worden, H., Luo, M., Rinsland, C., and McMillan, W.: Carbon monoxide distributions from the IASI/METOP mission: evaluation with other space-borne remote sensors, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8317–8330, doi:10.5194/acp-9-8317-2009, 2009.
- Greenaway, K. R.: Experiences with Arctic flying weather, Royal Meteorological Society Canadian Branch, 1950, Toronto, Ontario, Canada.
- Harriss, R. C., Wofsy, S. C., Bartlett, D. S., Shipham, M. C., Jacob, D. J., Hoell Jr., J. M., Bendura, R. J., Drewry, J. W., McNeal, R. J., Navarro, R. L., Gidge, R. N., and Rabine, V. E.: The Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A): July–August 1988, *J. Geophys. Res.*, 97(D15), 16383–16394, 1992.
- Helmig, D., Oltmans, S. J., Morse, T. O., and Dibb, J. E.: What is causing high ozone at Summit, Greenland?, *Atmos. Environ.*, 41, 5031–5043, 2007.
- Herbin, H., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Clarisse, L., and Coheur, P.-F.:  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  and HDO measurements with IASI/MetOp, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9433–9447, doi:10.5194/acp-9-9433-2009, 2009.
- Holloway, J. S., Jakoubek, R., Parrish, D., Gerbig, C., Volz-Thomas, A., Schmitgen, S., Fried, A., Wert, B., Henry, B., and Drummond, J.: Airborne intercomparison of vacuum ultraviolet fluorescence and tunable diode laser absorption measurements of tropospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 24251–24261, 2000.
- Jacob, D. J., Crawford, J. H., Maring, H., Clarke, A. D., Dibb, J. E., Emmons, L. K., Ferrare, R. A., Hostetler, C. A., Russell, P. B., Singh, H. B., Thompson, A. M., Shaw, G. E., McCauley, E., Pederson, J. R., and Fisher, J. A.: The Arctic Research of the Composition of the Troposphere from Aircraft and Satellites (ARCTAS) mission: design, execution, and first results, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5191–5212, doi:10.5194/acp-10-5191-2010, 2010.
- Law, K. S. and Stohl, A.: Arctic Air Pollution: Origins and Impacts, *Science*, 315, 1537–1540, doi:10.1126/science.1137695, 2007.
- Lopez, J. P., Luo, M., Christensen, L. E., Loewenstein, M., Jost, H., Webster, C. R., and Osterman, G.: TES carbon monoxide validation during two AVE campaigns using the Argus and ALIAS instruments on NASA's WB-57F, *J. Geophys. Res.*, 113, D16S47, doi:10.1029/2007JD008811, 2008.
- McMillan, W. W., Warner, J. X., McCourt Comer, M., Maddy, E., Chu, A., Sparling, L., Eloranta, E., Hoff, R., Sachse, G., Barnet, C., Razenkov, I., and Wolf, W.: AIRS views transport from 12 to 22 July 2004 Alaskan/Canadian fires: Correlation of AIRS CO and MODIS AOD with forward trajectories and comparison of AIRS CO retrievals with DC-8 in situ measurements during INTEX-A/ICARTT, *J. Geophys. Res.*, 113, D20301, doi:10.1029/2007JD009711, 2008.
- Mitchell Jr., J. M.: Visual range in the polar regions with particular reference to the Alaskan Arctic, *J. Atmos. Terr. Phys.*, Special Suppl., Pt. I, 195–211, 1957.
- Nedelec, P., Cammas, J.-P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M., Legrand, C., Abonnel, C., Lecoecur, F., Cayez, G., and Marizy, C.: An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft: technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1551–1564, doi:10.5194/acp-3-1551-2003, 2003.
- Paris, J.-D., Ciais, P., Nédélec, P., Ramonet, M., Belan, B. D., Arshinov, M. Y., Golitsyn, G. S., Granberg, I., Stohl, A., Cayez, G., Athier, G., Boumard, F., and Cousin, J. M.: The YAK-AEROSIB transcontinental aircraft campaigns: new insights on the transport of  $\text{CO}_2$ , CO and  $\text{O}_3$  across Siberia, *Tellus B*, 60 (4), 551–568, 2008.
- Paris, J.-D., Stohl, A., Nédélec, P., Arshinov, M. Yu., Panchenko, M. V., Shmargunov, V. P., Law, K. S., Belan, B. D., and Ciais, P.: Wildfire smoke in the Siberian Arctic in summer: source characterization and plume evolution from airborne measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9315–9327, doi:10.5194/acp-9-9315-2009, 2009.
- Provencal, R., Gupta, M., Owano, T.G., Baer, D. S., Ricci, K. N., O'Keefe, A., and Podolske, J. R.: Cavity-enhanced quantum-cascade laser-based instrument for carbon monoxide measurements, *Appl. Optics*, 44(31), 6712–6717, 2005.
- Razavi, A., Clerbaux, C., Wespes, C., Clarisse, L., Hurtmans, D., Payan, S., Camy-Peyret, C., and Coheur, P. F.: Characterization of methane retrievals from the IASI space-borne sounder, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7889–7899, doi:10.5194/acp-9-7889-2009, 2009.
- Rinsland, C. P., Dufour, G., Boone, C. D., Bernath, P. F., Chiou, L., Coheur, P.-F., Turquety, S., and Clerbaux, C.: Satellite boreal measurements over Alaska and Canada during June–July 2004: Simultaneous measurements of upper tropospheric CO,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , HCN,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ , OCS, and  $\text{SF}_6$  mixing ratios, *Global Biogeochem. Cy.*, 21, GB3008, doi:10.1029/2006GB002795, 2007.
- Rodgers, C. D.: Inverse methods for atmospheric sounding: theory and practice, *Ser. Atmos. Ocean. Planet. Phys.* 2, World Sci., Hackensack, NJ, 2000.
- Rodgers, C. D. and Connor, B. J.: Intercomparison of remote sounding instruments, *J. Geophys. Res.*, 108(D3), 4116, doi:10.1029/2002JD002299, 2003.
- Sachse, G. W., Hill, G. F., Wade, L. O., and Perry, M. G.: Fast response, high precision carbon monoxide sensor using a tunable diode laser absorption technique, *J. Geophys. Res.*, 92, 2071–2081, 1987.
- Schlüssel, P., Hultberg, T. H., Phillips, P. L., August, T., and Calbet, X.: The operational IASI Level 2 processor, *Adv. Space Res.*, 36, 982–988, 2005.
- Shindell, D., Faluvegi, G., Lacis, A., Hansen, J., Ruedy, R., and Aguilar, E.: Role of tropospheric ozone increases in 20th-century climate change, *J. Geophys. Res.*, 111, D08302, doi:10.1029/2005JD006348, 2006.
- Shindell, D. T., Chin, M., Dentener, F., Doherty, R. M., Faluvegi, G., Fiore, A. M., Hess, P., Koch, D. M., MacKenzie, I. A., Sanderson, M. G., Schultz, M. G., Schulz, M., Stevenson, D. S., Teich, H., Textor, C., Wild, O., Bergmann, D. J., Bey, I., Bian, H., Cuvelier, C., Duncan, B. N., Folberth, G., Horowitz, L. W., Jonson, J., Kaminski, J. W., Marmer, E., Park, R., Pringle, K. J., Schroeder, S., Szopa, S., Takemura, T., Zeng, G., Keating, T. J., and Zuber, A.: A multi-model assessment of pollu-

- tion transport to the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5353–5372, doi:10.5194/acp-8-5353-2008, 2008.
- Sodemann, H., Pommier, M., Arnold, S. R., Monks, S. A., Stebel, K., Burkhardt, J. F., Hair, J. W., Diskin, G. S., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Schlager, H., Blechschmidt, A.-M., Kristjánsson, J. E., and Stohl, A.: Episodes of cross-polar transport in the Arctic troposphere during July 2008 as seen from models, satellite, and aircraft observations, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 26361–26410, doi:10.5194/acpd-10-26361-2010, 2010.
- Stohl, A.: Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, 111, D11306, doi:10.1029/2005JD006888, 2006.
- Turquety, S., Logan, J. A., Jacob, D. J., Hudman, R. C., Leung, F. Y., Heald, C. L., Yantosca, R. M., Wu, S., Emmons, L. K., Edwards, D. P., and Sachse, G. W.: Inventory of boreal fire emissions for North America in 2004: the importance of peat burning and pyro-convective injection, *J. Geophys. Res.*, 112, D12S03, doi:10.1029/2006JD007281, 2007.
- Turquety, S., Clerbaux, C., Law, K., Coheur, P.-F., Cozic, A., Szopa, S., Hauglustaine, D. A., Hadji-Lazaro, J., Gloudemans, A. M. S., Schrijver, H., Boone, C. D., Bernath, P. F., and Edwards, D. P.: CO emission and export from Asia: an analysis combining complementary satellite measurements (MOPITT, SCIAMACHY and ACE-FTS) with global modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5187–5204, doi:10.5194/acp-8-5187-2008, 2008.
- Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., Josset, D., and Tsamalis, C.: Tracking the emission and transport of pollution from wildfires using the IASI CO retrievals: analysis of the summer 2007 Greek fires, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4897–4913, doi:10.5194/acp-9-4897-2009, 2009.
- Wan, Z.: New refinements and validation of the MODIS land-surface temperature/emissivity products, *Remote Sens. Environ.*, 112, 59–74, 2008.
- Warneke, C., Bahreini, R., Brioude, J., Brock, C. A., de Gouw, J. A., Fahey, D. W., Froyd, K. D., Holloway, J. S., Middlebrook, A., Miller, L., Montzka, S., Murphy, D. M., Peischl, J., Ryerson, T. B., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., and Veres, P.: Biomass burning in Siberia and Kazakhstan as an important source for haze over the Alaskan Arctic in April 2008, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L02813, doi:10.1029/2008GL036194, 2009.
- Wespes, C., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Santee, M. L., Martin, R. V., and Coheur, P. F.: Global distributions of nitric acid from IASI/MetOP measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7949–7962, doi:10.5194/acp-9-7949-2009, 2009.
- Yurganov, L. N., McMillan, W. W., Dzhola, A. V., Grechko, E. I., Jones, N. B., and van der Werf, G. R.: Global AIRS and MOPITT CO measurements: Validation, comparison, and links to biomass burning variations and carbon cycle, *J. Geophys. Res.*, 113, D09301, doi:10.1029/2007JD009229, 2008.



# Bibliographie

Académie des Sciences: Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, édité par l'Académie des Sciences, Rapport 30, 1993.

ACIA, Arctic Climate Impact Assessment - Scientific Report, Cambridge University Press, ISBN-13: 9780521865098, ISBN-10: 0521865093, 2005.

Adam de Villiers, R., Ancellet, G., Pelon, J., Quennehen, B., Scharwzenboeck, A., Gayet, J. F., et Law, K. S. : Airborne measurements of aerosol optical properties related to early spring transport of mid-latitude sources into the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5011-5030, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/5011/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/5011/2010/).

Alvarado, M. J., Logan, J. A., Mao, J., Apel, E., Riemer, D., Blake, D., Cohen, R. C., Min, K.-E., Perring, A. E., Browne, E. C., Wooldridge, P. J., Diskin, G. S., Sachse, G. W., Fuelberg, H., Sessions, W. R., Harrigan, D. L., Huey, G., Liao, J., Case-Hanks, A., Jimenez, J. L., Cubison, M. J., Vay, S. A., Weinheimer, A. J., Knapp, D. J., Montzka, D. D., Flocke, F. M., Pollack, I. B., Wennberg, P. O., Kurten, A., Crounse, J., St. Clair, J. M., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Yantosca, R. M., Carouge, C. C., et Le Sager P. : Nitrogen oxides and PAN in plumes from boreal fires during ARCTAS-B and their impact on ozone: an integrated analysis of aircraft and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9739-9760, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/9739/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/9739/2010/).

AMAP, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Acidifying Pollutants, Arctic Haze and Acidification in the Arctic, Oslo, Norway, 2006.

Amato, U., Antoniadis, A., De Feis, I., Masiello, G., Matricardi, M., et Serio, C. : Technical Note: Functional sliced inverse regression to infer temperature, water vapour and ozone from IASI data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5321-5330, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/5321/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/5321/2009/).

Andreae, M. O., et Merlet, P. : Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955-966, 2001.

Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nedelec, P., Kukui, A., Borbon, A., et P. Perros : Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 383-411, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/383/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/383/2009/).

Arnold, S. R., Chipperfield, M. P., et Blitz, M. A. : A three-dimensional model study of the effect of new temperature-dependent quantum yields for acetone photolysis, *J. Geophys. Res.*, 110, 22 305, doi:10.1029/2005JD005998, 2005.

Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., et Troe, J. : Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement v, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1125-1568, 1997.

Atlas, E. L., Ridley, B. A., et Cantrell, C. A. : The Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) Experiment: Introduction, *J. Geophys. Res.*, 108(D4), 8353,

doi:10.1029/2002JD003172, 2003.

Auby, A., Law, K. S., Ravetta, F., Bauer S., Schlager, H., et Pommier, M. : Simulation of transport and mixing in the Arctic troposphere during the POLARCAT campaign using Lagrangian stochastic diffusive reconstructions of two inert tracers, en preparation pour Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2010.

August, T., Schlüssel, P., Munro, R., Calbet, X., Oduleye, O., Arriaga, A., Hultberg, T., Hadji-Lazaro, J., Turquety, S., et Clerbaux, C. : ANN ozone retrieval within the operational level 2 processor, Proceedings of the Eumetsat Conference, Darmstadt, 2009.

Badr, O. et Probert, S. D. : Carbon monoxide concentration in the Earth's atmosphere, Appl. Energy, 50, 4, 339-372, 1995.

Backus, G. E., et Gilbert, J. F. : Uniqueness in the inversion of inaccurate gross Earth data, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 266, 123-192, 1970.

Baehr, J., Schlager, H., Ziereis, H., Stock, P., van Velthoven, P., Busen, R., Ström, J., et Schumann U. : Aircraft observations of NO, NO<sub>y</sub>, CO, and O<sub>3</sub> in the upper troposphere from 60°N to 60°S – Interhemispheric differences at midlatitudes, Geophys. Res. Lett., 30, 1598, 10.1029/2003GL016935, 2003.

Balkanski, Y., Jacob, D., Gardner, G., Graustein, W., et Turekian, K. : Transport and Residence Times of Tropospheric Aerosols Inferred from a Global Three-Dimensional Simulation of 210Pb., J. Geophys. Res., 98(D11), 20573-20586, 1993.

Barret, B., Williams, J. E., Bouarar, I., Yang, X., Josse, B., Law, K., Pham, M., Le Flochmoën, E., Liousse, C., Peuch, V. H., Carver, G. D., Pyle, J. A., Sauvage, B., van Velthoven, P., Schlager, H., Mari, C., et Cammas, J.-P. : Impact of West African Monsoon convective transport and lightning NO<sub>x</sub> production upon the upper tropospheric composition: a multi-model study, Atmos. Chem. Phys., 10, 5719-5738, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/5719/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/5719/2010/).

Barrie, L. A. : Arctic air pollution - An overview of current knowledge, Atmos. Environ., 20, 643–663, 1986.

Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., Schnell, R. C., Crutzen, P. J., et Rasmussen, R. A. : Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, Nature, 334, 138–141, 1988.

Bauer, S. E., Balkanski, Y., Schulz, M., Hauglustaine, D., et Dentener, F. : Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations, J. Geophys. Res., 109, D02304, doi:10.1029/2003JD003868, 2004.

Baulch, D., Cobos, C., Cox, R. A., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., et Warnatz, J. : Evaluated kinetic data for combustion modelling, J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 411–429, 1992.

Bernath, P. F., McElroy, C. T., Abrams, M. C., Boone, C. D., Butler, M., Camy-Peyret, C., Carleer, M., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Colin, R., DeCola, P., DeMazière, M., Drummond, J. R., Dufour, D., Evans, W. F. J., Fast, H., Fussen, D., Gilbert, K., Jennings, D. E., Llewellyn, E. J., Lowe, R. P., Mahieu, E., McConnell, J. C., McHugh, M., McLeod, S. D., Michaud, R., Midwinter, C., Nassar,

R., Nichitiu, F., Nowlan, C., Rinsland, C. P., Rochon, Y. J., Rowlands, N., Semeniuk, K., Simon, P., Skelton, R., Sloan, J. J., Soucy, M.-A., Strong, K., Tremblay, P., Turnbull, D., Walker, K. A., Walkty, I., Wardle, D. A., Wehrle, V., Zander, R., et Zou, J. : Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386, 2005.

Bey, I., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Logan, J. A., Field, B. D., Fiore, A. M., Li, Q., Liu, H. Y., Mickley, L. J., et Schultz, M. G. : Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106, 23, 073–23, 095, doi:10.1029/2001JD000807, 2001.

Blumstein, D., Chalon, G., Carlier, T., Bull, C., Hébert, P., Maciaszek, T., Ponce, G., Phulpin, T., Tournier, B., et Siméoni, D. : IASI instrument: Technical Overview and measured performances, SPIE, Denver, pp. 5522–5543, 2004.

Boone, C. D., Nassar, R., Walker, K.A., Rochon, Y., McLeod, S. D., Rinsland, C. P., et Bernath, P. F.: Retrievals for the atmospheric chemistry experiment Fourier-transform spectrometer, *Appl. Optics*, 44, 7218–7231, 2005.

Bousserez, N., Attié, J.-L., Peuch, V. H., Michou, M., Pfister, G., Edwards, D., Emmons, L., Mari, C., Barret, B., Arnold, S. R., Heckel, A., Richter, A., Shlager, H., Lewis, A. C., Avery, M., Sachse, G., Browell, E. V., et Hair, J. W. : Evaluation of the MOCAGE chemistry transport model during the ICARTT/ITOP experiment, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S42, doi:10.1029/2006JD007595, 2007.

Boynard, A., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Turquety, S., George, M., Hadji-Lazaro, J., Keim, C., et Meyer-Arne, J. : Measurements of total and tropospheric ozone from IASI: comparison with correlative satellite and ozonesonde observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6255–6271, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/6255/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/6255/2009/).

Boynard, A. : Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Exploitation des observations satellitaires IASI couplées à un modèle régional pour l'amélioration de la prévision des épisodes de pollution en ozone, 2009.

Bradley, J. N., Edwards, A. D., et Gilbert, J. R. : Gas-phase reactions of singlet oxygen atoms with methane, *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical*, 326, 1971.

Brasseur, G. et Solomon, S. : *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, Atmospheric Science Library, D. Reidel Pub. Co., 2<sup>nd</sup> edn., 1987.

Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. A., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J. F., Granier, C., et Tie, X. X.: Mozart, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 1. model description, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 28265–28289, 1998.

Brasseur, G. P., Orlando, J. J., et Tyndall, G. S. : *Atmospheric Chemistry and global Change*, Oxford University Press, new York, 1999.

Brocheton, F. : Thèse de doctorat de l'Université Paris 12 – Val de Marne, Représentation des émissions anthropiques dans les modèles globaux de chimie transport : sensibilité à la représentation spatiale des émissions et au degré de raffinement du schéma chimique, 1999.

Brock, C. A., Cozic, J., Bahreini, R., Froyd, K. D., Middlebrook, A. M., McComiskey, A., Brioude, J., Cooper, O. R., Stohl, A., Aikin, K. C., de Gouw, J. A., Fahey, D. W., Ferrare, R. A.,

Gao, R.-S., Gore, W., Holloway, J. S., Hübler, G., Jefferson, A., Lack, D. A., Lance, S., Moore, R. H., Murphy, D. M., Nenes, A., Novelli, P. C., Nowak, J. B., Ogren, J. A., Peischl, J., Pierce, R. B., Pilewskie, P., Quinn, P. K., Ryerson, T. B., Schmidt, K. S., Schwarz, J. P., Sodemann, H., Spackman, J. R., Stark, H., Thomson, D. S., Thornberry, T., Veres, P., Watts, L. A., Warneke, C., et Wollny, A. G. : Characteristics, sources, and transport of aerosols measured in spring 2008 during the aerosol, radiation, and cloud processes affecting Arctic climate (ARCPAC) project, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 27361-27434, 2010, [www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/27361/2010/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/27361/2010/).

Casper-Anenberg, S., West, J. J., Fiore, A. M., Jaffe, D. A., Prather, M. J., Bergmann, D., Cuvelier, K., Dentener, F. J., Duncan, B. N., Gauss, M., Hess, P., Jonson, J. E., Lupu, A., MacKenzie, I. A., Marmer, E., Park, R. J., Sanderson, M. G., Schultz, M., Shindell, D. T., Szopa, S., Vivanco, M. G., Wild, O., et Zeng, G. : Intercontinental Impacts of Ozone Pollution on Human Mortality, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6482–6487, 2009.

Cayla, F. R. : IASI infrared interferometer for operations and research, in: *High Spectral Resolution Infrared Remote Sensing for Earth's Weather and Climate Studies*, edited by : Chedin, A., Chahine, M. T., and Scott, N. A., NATO ASI Series, vol. I 9, Springer Verlag, Berlin, 1993.

Chevallier, F., Fortems, A., Bousquet, P., Pison, I., Szopa, S., Devaux, M., et Hauglustaine, D. A. : African CO emissions between years 2000 and 2006 as estimated from MOPITT observations, *Biogeosciences*, 6, 103-111, 2009, <http://www.biogeosciences.net/6/103/2009/>.

Chipperfield, M. P. : New version of the TOMCAT/SLIMCAT off-line chemical transport model: Intercomparison of stratospheric tracer experiments, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 132, 1179, doi:10.1256/qj.05.51, 2006.

Clarisse, L., Coheur, P.-F., Prata, A. J., Hurtmans, D., Razavi, A., Phulpin, T., Hadji-Lazaro, J., et Clerbaux, C. : Tracking and quantifying volcanic SO<sub>2</sub> with IASI, the September 2007 eruption at Jebel at Tair, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7723-7734, 2008, [www.atmos-chem-phys.net/8/7723/2008/](http://www.atmos-chem-phys.net/8/7723/2008/).

Clarisse, L., Clerbaux, C., Dentener, F., Hurtmans, D., et Coheur, P. F. : Infrared space observations unveil first global distributions of ammonia, *Nature Geoscience*, doi:10.1038/ngeo551, 2009.

Clerbaux, C., Hadji-Lazaro, J., Hauglustaine, D., Mégie, G., Khattatov, B., et Lamarque, J.-F. : Assimilation of carbon monoxide measured from satellite in a three dimensional chemistry transport model, *J. Geophys. Res.*, 106, 15385-15394, 2001.

Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Barret, B., Carleer, M., Colin, R., Semeniuk, K., McConnell, J. C., Boone, C., et Bernath, P. : Carbon monoxide distribution from the ACE-FTS solar occultation measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L16S01, doi:10.1029/2005GL022394, 2005.

Clerbaux, C., George, M., Turquety, S., Walker, K. A., Barret, B., Bernath, P., Boone, C., Borsdorff, T., Cammas, J. P., Catoire, V., Coffey, M., Coheur, P.-F., Deeter, M., De Mazière, M., Drummond, J., Duchatelet, P., Dupuy, E., de Zafra, R., Eddounia, F., Edwards, D. P., Emmons, L., Funke, B., Gille, J., Griffith, D. W. T., Hannigan, J., Hase, F., Höpfner, M., Jones, N., Kagawa, A., Kasai, Y., Kramer, I., Le Flochmoën, E., Livesey, N. J., López-Puertas, M., Luo, M., Mahieu, E., Murtagh, D., Nédélec, Ph., Pazmino, A., Pumphrey, H., Ricaud, P., Rinsland, C. P., Robert, C., Schneider, M., Senten, C., Stiller, G., Strandberg, A., Strong, K., Sussmann, R., Thouret, V., Urban, J., et Wiacek, A. : CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2569-2594, 2008, [www.atmos-chem-phys.net/8/2569/2008/](http://www.atmos-chem-phys.net/8/2569/2008/).

Clerbaux, C., Boynard, A., Clarisse, L., George, M., Hadji-Lazaro, J., Herbin, H., Hurtmans, D., Pommier, M., Razavi, A., Turquety, S., Wespes, C., et Coheur, P.-F. : Monitoring of atmospheric composition using the thermal infrared IASI/METOP sounder, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6041–6054, 2009, [www.atmos-chemphys.net/9/6041/2009/](http://www.atmos-chemphys.net/9/6041/2009/).

Coheur, P.-F., Herbin, H., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Wespes, C., Carleer, M., Turquety, S., Rinsland, C. P., Remedios, J., Hauglustaine, D., Boone, C. D., et Bernath, P. F. : ACE-FTS observation of a young biomass burning plume: first reported measurements of  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6O$ ,  $H_2CO$  and PAN by infrared occultation from space, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5437–5446, 2007, [www.atmos-chem-phys.net/7/5437/2007/](http://www.atmos-chem-phys.net/7/5437/2007/).

Coheur, P.-F., Clarisse, L., Turquety, S., Hurtmans, D., et Clerbaux, C.: IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5655–5667, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/5655/2009/>.

Conway, T. J., Waterman, L. S., Tans, P., Thoning, K. W., et Masarie, K. A. : Atmospheric carbon dioxide measurements in the remote global troposphere, 1981–1984, *Tellus*, 40B, 81–115, 1988.

Cooper, O. R., Parrish, D. D., Stohl, A., Trainer, M., Nédélec, P., Thouret, V., Cammas, J. P., Oltmans, S. J., Johnson, B. J., Tarasick, D., Leblanc, T., McDermid, I. S., Jaffe, D., Gao, R., Stith, J., Ryerson, T., Aikin, K., Campos, T., Weinheimer, A. et Avery, M. A. : Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America, *Nature* 463, 344–348, doi:10.1038/nature08708, 2010.

Corbett, J. J., Lack, D. A., Winebrake, J. J., Harder, S., Silberman, J. A., et Gold, M. : Arctic shipping emissions inventories and future scenarios, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9689–9704, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/9689/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/9689/2010/).

Crevoisier, C., Chédin, A., Matsueda, T., Armante, R., et Scott, N. A. : First year of upper tropospheric integrated content of  $CO_2$  from IASI hyperspectral infrared observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4797–4810, 2009a, [www.atmos-chemphys.net/9/4797/2009/](http://www.atmos-chemphys.net/9/4797/2009/).

Crevoisier, C., Nobileau, D., Fiore, A. M., Armante, R., Chédin, A., et Scott, N. A.: A new insight on tropospheric methane in the Tropics – first year from IASI hyperspectral infrared observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6337–6350, 2009b, [www.atmos-chem-phys.net/9/6337/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/6337/2009/).

Daget, N : Revue des méthodes d'assimilation, Technical Report, TR/CMGC/07/113, GLOBC – CERFACS, 2007.

Damoah, R., Spichtinger, N., Forster, C., James, P., Mattis, I., Wandinger, U. Beirle, S., Wagner, T., et Stohl, A. : Around the world in 17 days - hemispheric-scale transport of forest fire smoke from Russia in May 2003, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 1449–1471, 2004.

Deeter, M. N., Edwards, D. P., Gille, J. C., et Drummond, J. R. : Sensitivity of MOPITT observations to carbon monoxide in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, 112, D24306, doi:10.1029/2007JD008929, 2007.

De Gouw, J. A., Warneke, C., Stohl, A., Wollny, A. G., Brock, C. A., Cooper, O. R., Holloway, J. S., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Atlas, E. L., Donnelly, S. G., Stroud, V., et Lueb, A. : Volatile organic compounds composition of merged and aged forest fire plumes from Alaska and western Canada, *J. Geophys. Res.*, 111, D10303, doi:10.1029/2005JD006175, 2006.

De Fries, R. S. et Townshend, J. R. G. : NDVI-derived land cover classifications at a global-scale, *international Journal of remote Sensing*, 15, 3567-3586, 1994.

Delmas, R., Mégie, G., et Peuch, V.-H. : *Physique et chimie de l'atmosphère*, Editions Belin, collection Echelles, 2005.

De More, W., Sander, S., Golden, D., Hampson, R., Kurylo, M., Howard, C., Ravishankara, A., Kolb, C. et Molina, M. : Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, evaluation number 12, NASA Panel for Data Evaluation, JPL Publications 97-4, 1997.

Dibb, J. E., Talbot, R. W., Scheuer, E., Seid, G., DeBell, L., Lefer, B., et Ridley, B. : Stratospheric influence on the northern North American free troposphere during TOPSE: 7Be as a stratospheric tracer, *J. Geophys. Res.*, 108(D4), 8363, doi:10.1029/2001JD001347, 2003.

Dufresne J.-L., Friedlingstein, P., Berthelot, M., Bopp, L., Ciais, P., Fairhead, L., Le Treut, H. et Monfray, P. : On the magnitude of positive feedback between future climate change and the carbon cycle, *Geophys. Res. Lett.*, 29 (10), 1405, doi:10.1029, 2002.

Duncan, B. N., et Bey I. : A modeling study of the export pathways of pollution from Europe: Seasonal and interannual variations (1987 - 1997), *J. Geophys. Res.*, 109, D08301, doi:10.1029/2003JD004079, 2004.

Eckhardt, S., Stohl, A. , Wernli, H., James, P., Forster, C., et Spichtinger, N. : A 15-Year Climatology of Warm Conveyor Belts, *J. Climate*, 17, 218-237, 2004.

Emanuel, K. A. : A cumulus representation based on the episodic mixing model: the importance of mixing and microphysics in predicting humidity, *AMS Meteorol. Monographs*, 24, (46), 185-192, 1993.

Emmons, L. K., Hauglustaine, D. A., Müller, J. F., Carroll, M. A., Brasseur, G. P., Brunner, D., Stahelin, J., Thouret, V., et Marengo, A. : Data composites of airborne observations of tropospheric ozone and its precursors, *J. Geophys. Res.*, 105, 20,497–20, 538, 2000.

Emmons, L., Hess, P., Klonecki, A., Tie, X., Horowitz, L., Lamarque, J.-F., Kinnison, D., Brasseur, G., Atlas, E., Browell, E., Cantrell, C., Eisele, F., Mauldin, R. L., Merrill, J., Ridley, B., et Shetter, R. : Budget of tropospheric ozone during TOPSE from two chemical transport models, *J. Geophys. Res.*, 108(D8), 8372, doi:10.1029/2002JD002665, 2003.

Emmons, L. K., Pfister, G. G., Edwards, D. P., Gille, J. C., Sachse, G., Blake, D., Wofsy, S., Gerbig, C., Matross, D., et Nédélec, P. : Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) validation exercises during summer 2004 field campaigns over North America, *J. Geophys. Res.*, 112, D12S02, doi:10.1029/2006JD007833, 2007.

Eremenko, M., Dufour, G., Foret, G., Keim, C., Orphal, J., Beekmann, M., Bergametti, G., et Flaud, J.-M. : Tropospheric ozone distributions over Europe during the heat wave in July 2007 observed from infrared nadir spectra recorded by IASI, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L18805, doi:10.1029/2008GL034803, 2008.

Fehsenfeld, F. C., Ancellet, G., Bates, T. S., Goldstein, A. H., Hardesty, R. M., Honrath, R., Law, K. S., Lewis, A. C., Leaitch, R., McKeen, S., Meagher, J., Parrish, D. D., Pszenny, A. A. P., Russell, P. B., Schlager, H., Seinfeld, J., Talbot, R., et Zbinden, R. : International Consortium for Atmospheric

- Research on Transport and Transformation (ICARTT): North America to Europe-Overview of the 2004 summer field study, *J. Geophys. Res.*, 111, D23S01, doi:10.1029/2006JD007829, 2006.
- Fiore, A. M., Dentener, F. J., Wild, O., Cuvelier, C., Schultz, M.G., Hess, P., Textor, C., Schulz, M., Doherty, R., Horowitz, L. W., MacKenzie, I. A., Sanderson, M. G., Shindell, D. T., Stevenson, D. S., Szopa, S., Van Dingenen, R., Zeng, G., Atherton, C., Bergmann, D., Bey, I., Carmichael, G., Duncan, B. N., Faluvegi, G., Folberth, G., Gauss, M., Gong, S., Hauglustaine, D., Holloway, T., Isaksen, I. S. A., Jacob, D. J., Jonson, J. E., Kaminski, J. W., Keating, T. J., Lupu, A., Marmer, E., Montanaro, V., Park, R., Pitari, G., Pringle, K. J., Pyle, J. A., Schroeder, S., Vivanco, M. G., Wind, P., Wojcik, G., Wu, S., et Zuber, A. : "Multi-model Estimates of Intercontinental Source-Receptor Relationships for Ozone Pollution" - *J. Geophys. Res.*, 114, D04301, doi:10.1029/2008JD010816, 2009.
- Fisher, J. A., Jacob, D. J., Purdy, M. T., Kopacz, M., Le Sager, P., Carouge, C., Holmes, C. D., Yantosca, R. M., Batchelor, R. L., Strong, K., Diskin, G. S., Fuelberg, H. E., Holloway, J. S., Hyer, E. J., McMillan, W. W., Warner, J., Streets, D. G., Zhang, Q., Wang, Y., et Wu, S. : Source attribution and interannual variability of Arctic pollution in spring constrained by aircraft (ARCTAS, ARCPAC) and satellite (AIRS) observations of carbon monoxide, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 977-996, 2010, <http://www.atmos-chem-phys.net/10/977/2010/>
- Folberth, G. A., Hauglustaine, D. A., Lathière, J., et Brocheton, F. : Impact of Biogenic Hydrocarbons on Tropospheric Chemistry: Results from a Global Chemistry-Climate Model *Atmos Chem Phys*, Vol: 6, P: 2273-2319, 2006, [www.atmos-chem-phys.net/6/2273/2006/](http://www.atmos-chem-phys.net/6/2273/2006/).
- Forget, F., Hourdin, F., Fournier, R., Hourdin, C., Talagrand, O., Collins, M., Lewis, S. R., Read, P. L. et Huot, J.-P. : Improved general circulation models of the Martian atmosphere from the surface to above 80 km, *J. Geophys. Res.*, 104:24155–24176, 1999.
- Forster, C., Wandinger, U., Wotawa, G., James, P., Mattis, I., Althausen, D., Simmonds, P., O'Doherty, S., Kleefeld, C., Jennings, S. G., Schneider, J., Trickl, T., Kreipl, S., Jäger, H., et Stohl, A. : Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe. *J. Geophys. Res.* 106, 22,887-22,906, 2001.
- Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Carouge, C., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., George, M., Hurtmans, D., et Szopa, S. : On the capability of IASI measurements to inform about CO surface emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8735–8743, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/8735/2009/>.
- Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., et Szopa, S. : Ten years of CO emissions as seen from MOPITT, soumis à *J. Geophys. Res.*, 2010.
- Fouquart, Y., et Bonnel, B. : Computations of solar heating of the Earth's atmosphere: a new parametrization, *Contrib. Atmos. Phys.*, 53, 35–62, 1980.
- Frieß, U., Hollwedel, J., König-Langlo, G., Wagner, T., et Platt, U. : Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal region, *J. Geophys. Res.*, 109, D06305, doi:10.1029/2003JD004133, 2004.
- Friedlingstein, P., Bopp, L., Ciais, P., Dufresne, J.-L., Fairhead, L., LeTreut, H., Monfray, P., et Orr, J. : Positive Feedback between Future Climate Change and the Carbon Cycle, *Geophys. Res. Lett.*, 28(8), 1543-1546, 2001.

- Fromm, M., Bevilacqua, R., Servranckx, R., Rosen, J., Thayer, J. P., Herman, J., et Larko., D. : Pyro-cumulonimbus injection of smoke to the stratosphere: Observations and impact of a super blowup in northwestern Canada on 3-4 August 1998, *J. Geophys. Res.*, 110, D08205, doi:10.1029/2004JD005350, 2005.
- Fuelberg, H. E., Harrigan, D. L., et Sessions, W. : A meteorological overview of the ARCTAS 2008 mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 817-842, 2010, <http://www.atmos-chem-phys.net/10/817/2010/>.
- Gandin, L. S. : *Gidrometeorologich eskoe Izdatel'sivo*, Objective Analysis of Meteorological Fields, 1963.
- Garrett, T. J., Verzella, L. L. : LOOKING BACK: An Evolving History of Arctic Aerosols. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 89, 299–302, doi: 10.1175/BAMS-89-3-299, 2008.
- George, M., Clerbaux, C., Hurtmans, D., Turquety, S., Coheur, P.-F., Pommier, M., Hadli-Lazaro, J., Edwards, D.-P., Worden, H., Luo, M., Rinsland, C., et McMillan, W. : Carbon monoxide distributions from the IASI/METOP mission: evaluation with other space-borne sensors, *Atmos Chem Phys.*, 9, 8317-8330, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/8317/2009>.
- Gilman, J. B., Burkhart, J. F., Lerner, B. M., Williams, E. J., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Murphy, P. C., Warneke, C., Fowler, C., Montzka, S. A., Miller, B. R., Miller, L., Oltmans, S. J., Ryerson, T. B., Cooper, O. R., Stohl, A., et de Gouw, J. A. : Ozone variability and halogen oxidation within the Arctic and sub-Arctic springtime boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10223-10236, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/10223/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/10223/2010/)
- Giorgi, F., et Chameides, W. : The Rainout Parameterization in a Photochemical Model, *J. Geophys. Res.*, 90(D5), 7872-7880, 1985.
- Granier, C., Niemeier, U., Jungclaus, J. H., Emmons, L., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Walters, S. et Brasseur, G. P. : Ozone pollution from future ship traffic in the Arctic northern passages, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13807, doi:10.1029/2006GL026180, 2006.
- Greenaway, K. R. : Experiences with Arctic flying weather, Royal Meteorological Society Canadian Branch, Toronto, Ontario, Canada, 1950.
- Greenberg, R., et Heicklen, J. : The reaction of O(<sup>1</sup>D) with CH<sub>4</sub>, *Int. J. Chem. Kinet.*, 4, 471, 1972.
- Grell, G., Peckham, S., Schmitz, R., McKeen, S., Frost, G., Skamarock, W., et Eder, B. : Fully coupled “online” chemistry within the WRF model, *Atmos. Env.*, 39, 6957–6975, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.04.027, 2005.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., et Zimmerman, P. : A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 8873–8892, 1995.
- Hall, I., Wayne, R. P., Cox, R. A., Jenkin, M., et Hayman, G. : Kinetics of the reaction of NO<sub>3</sub> with HO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.*, 92(17), 5049–5054, 1988.
- Harzallah, A., et R. Sadouny : Interna versus sst-forced atmospheric variability as simulated by an



atmospheric general circulation mode, *J. of Climate*, 8, 3, 474-495, 1995.

Harriss, R. C., Wofsy, S. C., Bartlett, D. S., Shipham, M. C., Jacob, D. J., Hoell Jr., J. M., Bendura, R. J., Drewry, J. W., McNeal, R. J., Navarro, R. L., Gidge, R. N., et Rabine, V. E. : The Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A): July-August 1988, *J. Geophys. Res.*, 97(D15), 16383-16394, 1992.

Hauchecorne, A., Godin, S., Marchand, M., Heese, B., et Souprayen, C. : Quantification of the transport of chemical constituents from the polar vortex to midlatitudes in the lower stratosphere using the high-resolution advection model MIMOSA and effective diffusivity, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8289, doi:10.1029/2001JD000491, 2002.

Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J. F., Emmons, L. K., et Carroll, C. A. : Mozart, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 2. model results and evaluation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 28291–28335, 1998.

Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Walters, S., Jourdain, L., Filiberti, M.-A., Larmarque, J.-F., et Holland, E. A. : Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model : description and background tropospheric chemistry evaluation, *J. Geophys. Res.*, 109, D04314, doi:10.1029/3JD003957, 2004.

Helmig, D., Oltmans, S. J., Morse, T. O., et Dibb, J. E. : What is causing high ozone at Summit, Greenland? , *Atmospheric Environment*, 41, 5031-5043, 2007.

Herbin, H., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Clarisse, L., et Coheur, P.-F. :  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  and HDO measurements with IASI/MetOp, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9433–9447, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/9433/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/9433/2009/).

Holloway, J. S., Jakoubek, R., Parrish, D., Gerbig, C., Volz-Thomas, A., Schmitgen, S., Fried, A., Wert, B., Henry, B., et Drummond, J. : Airborne intercomparison of vacuum ultraviolet fluorescence and tunable diode laser absorption measurements of tropospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 24251-24261, 2000.

Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, E. M., Douglass, A. R., Rood, R. B., et Pfister, L. : Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403-439, 1995.

Honrath, R. E., Peterson, M. C., Guo, S., Dibb, J. E., Shepson, P. B., et Campbell, B. : Evidence of  $\text{NO}_x$  production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 695–698, 1999.

Hoskins, B. J., McIntyre, M. E., et Robertson, A. W. : On the use and significance of isentropic potential-vorticity maps, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 111, 877-946, 1985.

Hourdin, F., Le Van, P., Forget, F., et Talagrand, O. : Meteorological variability and the annual surface pressure cycle on Mars, *J. Atmos. Sci.*, 50:3625–3640, 1993.

Hourdin, F., Talagrand, O., Sadourny, R., Régis, C., Gautier, D., et McKay, D. : General circulation of the atmosphere of Titan. *Icarus*, 117:358–374, 1995.

Hourdin, F., et Armengaud, A. : The use of finite-volume methods for atmospheric advection of trace species. part i: Test of various formulations in a general circulation model, *Mon. Wea. Rev.*, 127, 822-837, 1999.

Hourdin, F., Musat, I., Bony, S., Braconnot, P., Codron, F., Dufresne, J.-L., Fairhead, L., Filiberti, M.-A., Friedlingstein, P., Grandpeix, J.-Y., Krinner, G., LeVan, P., Li, Z. X., et Lott, F. : The LMDZ4 general circulation model: climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection, *Clim. Dynam.*, 27, 787-813, 2006.

Kalman, R. E. : A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems, *Journal of Basic engineering*, 82 (Series D), 35-45, 1960.

Khattatov, B., Lamarque, J.-F., Lyjak, L., Menard, R., Levelt, P., Tie, X., Brasseur, G. and Gille, J. : Assimilation of satellite observations of long-lived chemical species in global chemistry transport models, *J. Geophys. Res.*, 105, D23, doi:10.1029/2000JD900466, 2000.

Klonecki, A. : Assimilation of CO L2 products from IASI/MetOp, NOVELTIS final report for CNES, NOV-3671-NT-8603, 2009.

Kukui, A., Jungkamp, T., et Schindler, R. : Aldehyde formation in the reaction of methoxy radicals with NO<sub>3</sub>, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, 1565–1567, 1995.

IPCC : Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, [Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L. (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp., 2007.

Jacob, D. J. J. : Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1999.

Jacob, D. J., Crawford, J. H., Maring, H., Clarke, A. D., Dibb, J. E., Ferrare, R. A., Hostetler, C. A., Russell, P. B., Singh, H. B., Thompson, A. M., Shaw, G. E., McCauley, E., Pederson, J. R., and Fisher, J. A.: The ARCTAS aircraft mission: design and execution, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5191-5212, 2010, <http://www.atmos-chem-phys.net/10/5191/2010/>.

James, P., Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Seibert, P., et Frank, A. : A 15-year climatology of stratosphere–troposphere exchange with a Lagrangian particle dispersion model, 2, Mean climate and seasonal variability, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 8522, doi:10.1029/2002JD002639, 2003.

Jenkin, M. et Cox, R. A : Kinetics of the gas-phase reaction of OH with nitrous acid, *Chem. Phys. Lett.*, 137(6), 548–552, 1987.

Jonson, J. E., Stohl, A., Fiore, A. M., Hess, P., Szopa, S., Wild, O., Zeng, G., Dentener, F. J., Lupu, A., Schultz, M. G., Duncan, B. N., Sudo, K., Wind, P., Schulz, M., Marmer, E., Cuvelier, C., Keating, T., Zuber, A., Valdebenito, A., Dorokhov, V., De Backer, H., Davies, J., Chen, G. H., Johnson, B., Tarasick, D. W., Stübi, R., Newchurch, M.J., von der Gathen, P., Steinbrecht, W., et Claude, H. : A multi-model analysis of vertical ozone profiles, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5759-5783, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/5759/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/5759/2010/).

Jost, H.-J., Drdla, K., Stohl, A., Hudson, P. K., Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Fromm, M., Paul Bui, T., Dean-Day, J., Gerbig, C., Mahoney, M. J., Richard, E. C., Spichtinger, N., Pittman, J. V., Weinstock, E. M., Wilson, J. C., Xueref, I. : In-situ observations of mid-latitude forest fire plumes deep in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L11101, 2004.

Jourdain, J. : Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Modélisation des oxydes d'azote et de l'ozone dans le modèle de circulation générale LMDzT-INCA : rôle des émissions par les éclairs et par l'aviation subsonique, 2003.

Karagulian, F., Clarisse, L., Clerbaux, C., Prata, A. J., Hurtmans, D., Coheur, P.F. : Detection of volcanic SO<sub>2</sub>, ash and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using the Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI), *J. Geophys. Res.*, 115, D00L02, doi:10.1029/2009JD012786, 2010.

Keim, C., Eremenko, M., Orphal, J., Dufour, G., Flaud, J.-M., Höpfner, M., Grabowski, U., Boynard, A., Clerbaux, C., et al.: Inter comparison of IASI ozone profiles from different retrieval approaches, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9329–9347, 2009, [www.atmoschem-phys.net/9/9329/2009/](http://www.atmoschem-phys.net/9/9329/2009/).

Khattatov, B. V., Lamarque, J.-F., Lyjak, L. V., Menard, R., Levelt, P. F., Tie, X. X., Brasseur, G. P., et Gille, J. C. : Assimilation of satellite observations of long-lived chemical species in global chemistry-transport models, *J. Geophys. Res.*, 105, 29135, 2000.

Klonecki, A., Hess, P., Emmons, L., Smith, L., Orlando, J., et Blake, D.: Seasonal changes in the transport of pollutants into the Arctic Troposphere-Model study, *J. Geophys. Res.*, 108(D4), 8367, doi:10.1029/2002JD002199, 2003.

Klonecki, A. : Assimilation of CO L2 products from IASI/MetOp, NOVELTIS final report for CNES, NOV-3671-NT-8603, 2009.

Koch, D., Schulz, M., Kinne, S., McNaughton, C., Spackman, J. R., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Bond, T. C., Boucher, O., Chin, M., Clarke, A., De Luca, N., Dentener, F., Diehl, T., Dubovik, O., Easter, R., Fahey, D. W., Feichter, J., Fillmore, D., Freitag, S., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Horowitz, L., Iversen, T., Kirkevåg, A., Klimont, Z., Kondo, Y., Krol, M., Liu, X., Miller, R., Montanaro, V., Moteki, N., Myhre, G., Penner, J. E., Perlwitz, J., Pitari, G., Reddy, S., Sahu, L., Sakamoto, H., Schuster, G., Schwarz, J. P., Seland, Ø., Stier, P., Takegawa, N., Takemura, T., Textor, C., van Aardenne, J. A., et Zhao, Y. : Evaluation of black carbon estimations in global aerosol models, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9001-9026, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/9001/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/9001/2009/).

Kopacz, M., Jacob, D. J., Henze, D. K., Heald, C. L., Streets, D. G., et Zhang, Q. : Comparison of adjoint and analytical Bayesian inversion methods for constraining Asian sources of carbon monoxide using satellite (MOPITT) measurements of CO columns, *J. Geophys. Res.*, 114, D04305, doi:10.1029/2007JD009264, 2009.

Lamarque, J.-F., Khattatov, B. V., Gille, J. C., et Brasseur, G. P.: Assimilation of Measurement of Air Pollution from Space (MAPS) CO in a global three-dimensional model, *J. Geophys. Res.*, 104(D21), 26, 209–26, 218, 1999.

Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., et van Vuuren, D. P. : Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017-7039, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/7017/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/7017/2010/).

Lathière, J., Hauglustaine, D. A., Friend, A. D., De Noblet-Ducoudré, N., Viovy, N., et Folberth, G. A. : Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2129–2146, 2006, <http://www.atmos-chem-phys.net/6/2129/2006/>.

Lavoué, D., Liousse, C., Cachier, H., Stocks, B. J., et Goldammer, J. G.: Modeling of carbonaceous particles emitted by boreal and temperate wildfires at northern latitudes. *J. Geophys. Res.*, 105, 26871-26890, 2000.

Law, K. S. et Stohl, A. : Arctic Air Pollution: Origins and Impacts, *Science*, 315., 1537 – 1540, doi: 10.1126/science.1137695, 2007.

Law, K. S., Auby, A., Ravetta, F., Arnold, S., Burkhart, J., Schlager, H., Roiger, A., & POLARCAT-GRACE, Ancellet, G., & POLARCAT-France (Safire) , Weinheimer, A., Diskin, G., et Huey, G. : Pollutant plume processing during long-range transport to the Arctic, IGAC conference, oral, 2010.

Lelieveld, J. : Atmospheric chemistry: A missing sink for radicals, *Nature* 466,925-926, doi:10.1038/466925a, 2010.

Lenoble, J. : Atmospheric Radiative Transfer, A. Deepak Publishing, 1993.

Le Treut, H., Z. Li, and M. Forichon: Sensitivity of the LMD General Circulation Model to Greenhouse Forcing Associated with Two Different Cloud Water Parameterizations, *J. Climate*, 7, 1827- 1841, 1994.

Le Treut, H., Forichon, M., Boucher, O., and Li, Z.X. : Sulfate Aerosol Indirect Effect and CO<sub>2</sub> Greenhouse Forcing: Equilibrium Response of the LMD GCM and Associated Cloud Feedbacks. *J. Climate*, 11, 1673- 1684, 1998.

Lobert, J. M., Scharffe, D. S., Hao, W. M., et Crutzen, P. J. : Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogencontaining gases, *Nature*, 346, 552–554, 1990.

Logan, J. : An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendations for testing 3D-models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 104, 16,115–16,149, 1999.

Lopez, J. P., Luo, M., Christensen, L. E., Loewenstein, M., Jost, H., Webster, C. R., and Osterman, G.: TES carbon monoxide validation during two AVE campaigns using the Argus and ALIAS instruments on NASA's WB-57F, *J. Geophys. Res.*, 113, D16S47, doi:10.1029/2007JD008811, 2008.

Lott, F., and Miller, M. : A new sub-grid scale orographic drag parametrization: its formulation and testing, *Q. J. R. Met. Soc.*, 123, 101-128, 1997.

Louis, J. F. : A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary Layer Meteo.*, 17:187-202, 1979.

Madronich, S. et Flocke, S. : The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in: *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 1–26, 1998.

Mao, J., Jacob, D. J., Evans, M. J., Olson, J. R., Ren, X., Brune, W. H., Clair, J. M. S., Crounse, J. D., Spencer, K. M., Beaver, M. R., Wennberg, P. O., Cubison, M. J., Jimenez, J. L., Fried, A., Weibring, P., Walega, J. G., Hall, S. R., Weinheimer, A. J., Cohen, R. C., Chen, G., Crawford, J. H., Jaeglé, L., Fisher, J. A., Yantosca, R. M., Le Sager, P., et Carouge, C. : Chemistry of hydrogen oxide radicals (HO<sub>x</sub>) in the Arctic troposphere in spring, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5823-5838, 2010,

<http://www.atmos-chem-phys.net/10/5823/2010/>.

Marenco, A., Thouret, V., Nédélec, P., Smit, H., Helten, M., Kley, D., Karcher, F., Simon, P., Law, K. S., Pyle, J., Poschmann, G., von Wrede, R., Hume, C., et Cook, T. : Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, An overview, *J. Geophys. Res.*, 103(D19), 25, 631–25, 642, 1998.

Matzkies, F. et Manthe, U. : Accurate quantum calculations of thermal rate constants employing MCTDH:  $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2 + \text{OH} = \text{D} + \text{DOH}$ , *J. Phys. Chem.-A*, 108, 4828–4836, 1998.

Matsumi, Y., Tonokura, K., Inagaki, Y., et Kawasaki, M. : Isotopic branching ratios and translational energy release of H and D atoms in reactions of O(1D) atoms with alkanes and alkyl chlorides, *J. Phys. Chem.*, 97, 6816–6821, 1993.

McCabe, D. C., Gierczak, T., Talukdar, R. K., et Ravishankara, A. R. : Kinetics of the reaction OH plus CO under atmospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3135–3138, 2001.

McMillan, W. W., Warner, J. X., McCourt Comer, M., Maddy, E., Chu, A., Sparling, L., Eloranta, E., Hoff, R., Sachse, G., Barnet, C., Razenkov, I., and Wolf, W.: AIRS views transport from 12 to 22 July 2004 Alaskan/Canadian fires: Correlation of AIRS CO and MODIS AOD with forward trajectories and comparison of AIRS CO retrievals with DC-8 in situ measurements during INTEx-A/ICARTT, *J. Geophys. Res.*, 113, D20301, doi:10.1029/2007JD009711, 2008.

Mesinger, F. and A. Arakawa : Numerical methods used in atmospheric models. GARP Publication Series No. 17, Vol. I, 1976.

Mitchell Jr., J.M.: Visual range in the polar regions with particular reference to the Alaskan Arctic, *J. Atmos. Terr. Phys.*, Special Suppl., Pt. I, 195-211, 1957.

Mitchell Jr., J.M.: Visual range in the polar regions with particular reference to the Alaskan Arctic, *J. atmos. Terr. Phys.* 195-211, 1957.

Morcrette, J.-J. : Radiation and Cloud Radiative Properties in the European Centre for Medium Range Weather Forecasts Forecasting System, *J. Geophys. Res.*, 96(D5), 9121-9132, 1991.

Nédélec, P., Cammas, J.-P. , Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M., Legrand, C., Abonnel, C., Lecoœur, F., Cayez, G., et Marizy, C. : An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft: technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1551-1564, 2003, <http://www.atmos-chem-phys.net/3/1551/2003>.

Nesme-Ribes, E., Ferreira, E., Sadourny, R., Le Treut, H., and Li, Z. : Solar Dynamics and Its Impact on Solar Irradiance and the Terrestrial Climate, *J. Geophys. Res.*, 98(A11), 18923-18935, 1993.

Neuman, J. A., Nowak, J. B., Huey, L. G., Burkholder, J. B., Dibb, J. E., Holloway, J. S., Liao, J., Peischl, J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., Scheuer, E., Stark, H., Stickel, R. E., Tanner, D. J., et Weinheimer, A. : Bromine measurements in ozone depleted air over the Arctic Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6503-6514, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/6503/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/6503/2010/).

Nordenskiöld, A. E : Nordenskiöld on the inland ice of Greenland. *Science*, 2, 732–739., 1883.

Novelli, P. C., Masarie, K. A., Lang, P. M., Hall, B. D., Myers, R. C., et Elkins, J. W. : Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997–1998 wildfires, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108(D15), 4464, doi:10.1029/2002JD003031, 2003.

Olivier, J. G. J., et Berdowski, J. J. M.: Global emission sources and sinks, in *The Climate System*, edited by J. Berdowski, R. Guicherit, and B. Heij, 33–77, Swets and Zeitlinger B. V., Lisse, Netherlands, 2001.

Ohara, T., Akimoto, H., Kurokawa, J., Horii, N., Yamaji, K., Yan, X., et Hayasaka, T. : An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4419–4444, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/4419/2007/>.

Oltmans, S. J. : Surface ozone measurements in clean air, *J. Geophys. Res.*, 86, 1174–1180, 1981.

Paris, J.-D., Ciais, P., Nédélec, P., Ramonet, M., Belan, B. D., Arshinov, M. Y., Golitsyn, G. S., Granberg, I., Stohl, A., Cayez, G., Athier, G., Boumard, F., and Cousin, J. M.: The YAK-AEROSIB transcontinental aircraft campaigns: new insights on the transport of CO<sub>2</sub>, CO and O<sub>3</sub> across Siberia, *Tellus B*, 60 (4), 551–568, 2008.

Paris, J.-D., Stohl, A., Nédélec, P., Arshinov, M. Yu., Panchenko, M. V., Shmargunov, V. P., Law, K. S., Belan, B. D., and Ciais, P.: Wildfire smoke in the Siberian Arctic in summer: source characterization and plume evolution from airborne measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9315–9327, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/9315/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/9315/2009/).

Parrish, D. D. : Critical evaluation of US on-road vehicle emission inventories, *Atmos. Environ.*, 40, 2288–2300, 2006.

Phulpin, T., Cayla, F., Chalon, G., Diebal, D., and Schlüssel, D.: IASI onboard Metop : Project status and scientific preparation, *Proc. of the 12th International TOVS Study Conference*, 26/02 to 4/03/2002, Lrone Vic, Australia, 2002.

Phulpin, T., Blumstein, D., Prel, F., Tournier, B., Prunet, P., and Schlüssel, P. : Applications of IASI on MetOp-A: first results and illustration of potential use for meteorology, climate monitoring and atmospheric chemistry, *Proc. SPIE*, p. 6684, 2007.

Pisso, I., Real, E., Law, K. S., Legras, B., Bousserez, N., Attié, J. L., et Schlager, H. : Estimation of mixing in the troposphere from Lagrangian trace gas reconstructions during long-range pollution plume transport, *J. Geophys. Res.*, 114, D19301, doi:10.1029/2008JD011289, 2009.

Pisso, I., Haynes, P. H., et Law, K. S. : Emission location dependent ozone depletion potentials for very short-lived halogenated species, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 16277–16305, 2010, [www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/16277/2010/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/16277/2010/).

Pommier, M., Turquety, S., Clerbaux, C., Edwards, D. P., Coheur, P.-F., et Hurtmans, D. R. : CO global distribution from thermal infrared measurements: Comparison of IASI and MOPITT observations, *IGAC conference poster session: Bridging the scales in Atmospheric Chemistry: Local to Global*, poster, Annecy-France, 07-12/09/2008.

Pommier M., Law, K. S., Clerbaux, C., Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., Schlager, H., Ancellet, G., Paris, J.-D., Nédélec, P., Diskin, G. S., Podolske, J. R., Holloway, J. S., et Bernath, P. : IASI carbon monoxide validation over the Arctic during POLARCAT spring and summer campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10655-10678, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/10655/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/10655/2010/).

Pradier, S., Attié, J.-L., Chong, M., Escobar, J., Peuch, V.-H., Lamarque, J.-F., Kattatov, B., et Edwards, D. : Evaluation of 2001 springtime CO transport over West Africa using MOPITT CO measurements assimilated in a global chemistry transport model, *Tellus*, 58B, 163–176, 2006.

Provencal, R., Gupta, M., Owano, T.G., Baer, D. S., Ricci, K. N., O'Keefe, A., et Podolske, J. R. : Cavity-enhanced quantum-cascade laser-based instrument for carbon monoxide measurements, *Appl. Optics*, 44 (31), 6712-6717, 2005.

Rahn, K. A., Borys, R., et Shaw, G. E.: The Asian source of Arctic Haze bands, *Nature*, 268, 713–715, 1977.

Rannou, P., Montmessin, F., Hourdin, F., et Lebonnois, S. : The Latitudinal Distributions of Clouds on Titan, *Science*, 311, 201-205, 2006.

Rao, N. T., Arvelius, J., Kirkwood, S., et von der Gathen, P. : Climatology of ozone in the troposphere and lower stratosphere over the european arctic. *Adv.Space Res.*, vol. 34(4):754-758, 10.1016/j.asr.2003.05.055, 2004

Razavi, A., Clerbaux, C., Wespes, C., Clarisse, L., Hurtmans, D., Payan, S., Camy-Peyret, C., et Coheur, P.-F. : Characterization of methane retrievals from the IASI spaceborne sounder, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7889–7899, 2009, [www.atmos-chemphys.net/9/7889/2009/](http://www.atmos-chemphys.net/9/7889/2009/).

Real, E., Law, K., Weinzier, B., Fiebig, M., Petzold, A., Wild, O., Methven, J., Arnold, S., Stohl, A., Huntrieser, H., Roiger, A., Schlager, H., Stewart, D., Avery, M., Sachse, G., Browell, E., Ferrare, R., et Blake, D. : Processes influencing ozone levels in Alaskan forest fire plumes during long-range transport over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 112, D10S41, doi:10.1029/2006JD007576, 2007.

Real, E., Orlandi, E., Law, K. S., Fierli, F., Josset, D., Cairo, F., Schlager, H., Borrmann, S., Kunkel, D., Volk, C. M., McQuaid, J. B., Stewart, D. J., Lee, J., Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Ravegnani, F., Ulanovski, A., et Lioussé, C. : Cross-hemispheric transport of central African biomass burning pollutants: implications for downwind ozone production, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3027-3046, 2010, [www.atmos-chem-phys.net/10/3027/2010/](http://www.atmos-chem-phys.net/10/3027/2010/).

Reid, J. S., Hyer, E. J., Prins, E. M., Westphal, D. L., Zhang, J., Wang, J., Christopher, S. A., Curtis, C. A., Schmidt, C. C., Eleuterio, D. P., Richardson, K. A., et Hoffman, J. P. : Global monitoring and forecasting of biomass-burning smoke: Description and lessons from the Fire Locating and Modeling of Burning Emissions (FLAMBE) program, *IEEE J. Sel. Top. Appl.*, 2(3), 144–162, doi:10.1109/JSTARS.2009.2027443, 2009.

Rinsland, C. P., Dufour, G., Boone, C. D., Bernath, P. F., Chiou, L., Coheur, P.-F., Turquety, S., et Clerbaux, C. : Satellite boreal measurements over Alaska and Canada during June-July 2004 : Simultaneous measurements of upper tropospheric CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, OCS, and SF<sub>6</sub> mixing ratios, *Global Biogeochemical Cycles*, 21, GB3008, doi:10.1029/2006GB002795, 2007.

Ricaud, P., Attié, J.-L., Teyssède, H., El Amraoui, E., Peuch, V.-H., Matricardi, M., et Schlüssel, P. : Equatorial total column of nitrous oxide as measured by IASI on MetOp-A: implications for transport processes, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3947–3956, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/3947/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/3947/2009/).

Robock, A. : Surface cooling due to forest fire smoke. *J. Geophys. Res.*, 96, 20869-20878, 1991.

Rodgers, C. D. : Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation, *Rev. Geophys.*, 14, 609–624, 1976.

Rodgers, C. D.: Characterization and Error Analysis of Profiles Retrieved From Remote Sounding Measurements, *J. Geophys. Res.*, 95(D5), 5587–5595, 1990.

Rodgers, C.D. : Inverse methods for atmospheric sounding: theory and practice, Ser. Atmos. Ocean. Planet. Phys. 2, World Sci., Hackensack, N.J., 2000.

Roiger, A., Schlager, H., Arnold, F., Schäfler, A., Cooper, O., Lazarra, M., Stohl, A., Sodemann, H., Schiller C., Law, K. S., Pommier, M., et al. : Airborne observation of an Asian pollution plume in the Arctic UTLS, en préparation, 2010.

Sachse, G. W., Hill, G. F., Wade, L. O., et Perry, M.G.: Fast response, high precision carbon monoxide sensor using a tunable diode laser absorption technique, *J. Geophys. Res.*, 92, 2071-2081, 1987.

Sadourny, R. et Laval K. : January and July performance of the LMD general circulation model, in *new Perspectives in Climate Modelling*, edited by A. Berger and C. Nicolis, 173-198, Elsevier Sci., New York, 1984.

Saha, A., O'Neill, N. T., Eloranta, 5 E., Stone, R. S., Eck, T. F., Zidane, S., Daou, D., Lupu, A., Lesins, G., Shiobara, M., et McArthur, L. J. B. : Pan-Arctic sunphotometry during the ARCTAS-A campaign of April 2008, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L05803, doi:10.1029/2009GL041375, 2010.

Sander, S. P., Friedl, R. R., DeMore, W. B., Ravishankara, A. R., Golden, D. M., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Hampson, R. F., Huie, R. E., Molina, M. J., et Moortgat, G. K. : Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Supplement to Evaluation 12: Update of Key Reactions, JPL Publication 00-3, Evaluation Number 13, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2000.

Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Huie, R. E., Orkin, V. L., Moortgat, G. K., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., et Molina, M. J. : Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies, JPL Publication 02-25, Evaluation Number 14, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003.

Sanderson, M.G., Dentener, F. J., Fiore, A. M., Cuvelier, C., Keating, T. J., Zuber, A., Atherton, C. S., Bergmann, D. J., Diehl, T., Doherty, R. M., Duncan, B. N., Hess, P., Horowitz, L. W., Jacob, D., Jonson, J.-E., Kaminski, J. W., Lupu, A., Mackenzie, I. A., Marmer, E., Montanaro, V., Park, R., Pitari, G., Prather, M. J., Pringle, K. J., Schroeder, S., Schultz, M. G., Shindell, D. T., Szopa, S., Wild, O., et Wind, P. : A multi-model study of the hemispheric transport and deposition of oxidised nitrogen, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L17815, doi:10.1029/2008GL035389, 2008.

Schlüssel, P., Hultberg, T. H., Philipps, P. L., August, T., et Calbet, X. : The operational IASI Level



2 processor, *Adv. in Space Res.*, 36, 982-988, doi:10.1016/j.asr.2005.03.008, 2005.

Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R., et Berg, T. : Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394, 331–332, 1998.

Schulz, M., Textor, C., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Dentener, F., Guibert, S., Isaksen, I. S. A., Iversen, T., Koch, D., Kirkevåg, A., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J. E., Pitari, G., Reddy, S., Seland, O., Stier, P., et Takemura, T. : Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations, *Atm. Chem. Phys.* 6:5225-5246, 2006.

Seinfeld, J. H. et Pandis, S. N. : *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-Interscience, New York, 1998.

Sessions, W. R., Fuelberg, H. E., Kahn, R. A., et Winker D. M. : An investigation of methods for injecting emissions from boreal wildfires using WRF-Chem during ARCTAS, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 26551-26606, 2010, [www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/26551/2010/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/26551/2010/).

Shephard, M. W., Clough, S. A., Payne, V. H., Smith, W. L., Kireev, S., et Cady-Pereira, K. E. : Performance of the line-by-line radiative transfer model (LBLRTM) for temperature and species retrievals: IASI case studies from JAIVEx, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7397-7417, doi:10.5194/acp-9-7397-2009, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/7397/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/7397/2009/).

Shindell, D., Faluvegi, G., Lacis, A., Hansen, J., Ruedy, R., et Aguilar, E. : Role of tropospheric ozone increases in 20th-century climate change, *J. Geophys. Res.*, 111, D08302, doi:10.1029/2005JD006348, 2006.

Shindell, D. T., Chin, M., Dentener, F., Doherty, R. M., Faluvegi, G., Fiore, A. M., Hess, P., Koch, D. M., MacKenzie, I. A., Sanderson, M. G., Schultz, M. G., Schulz, M., Stevenson, D. S., Teich, H., Textor, C., Wild, O., Bergmann, D. J., Bey, I., Bian, H., Cuvelier, C., Duncan, B. N., Folberth, G., Horowitz, L. W., Jonson, J., Kaminski, J. W., Marmer, E., Park, R., Pringle, K. J., Schroeder, S., Szopa, S., Takemura, T., Zeng, G., Keating, T. J., et Zuber, A. : A multi-model assessment of pollution transport to the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5353-5372, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/5353/2008/>.

Singh, H., O'Hara, D., Herlth, D., Bradshaw, J., Sandholm, S., Gregory, G., Sachse, G., Blake, D., Crutzen, P., et Kanakidou, M. : Atmospheric Measurements of Peroxyacetyl Nitrate and other Organic Nitrates at High Latitudes: Possible Sources and Sinks, *J. Geophys. Res.*, 97, 16511-16522, 1992.

Singh, H. B., Salas, L., Herlth, D., Kolyer, R., Czech, E., Viezee, W., Li Q., Jacob, D. J., Blake, D., Sachse, G., Harward, C. N., Fuelberg, H., Kiley, C. M., Zhao Y., et Kondo Y. : In situ measurements of HCN and CH<sub>3</sub>CN over the Pacific Ocean: Sources, sinks, and budgets, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 8795, doi:10.1029/2002JD003006, 2003.

Sodemann, H., Pommier, M., Arnold, S. R., Monks, S. A., Stebel, K., Burkhardt, J. F., Hair, J. W., Diskin, G. S., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Schlager, H., Blechschmidt, A.-M., Kristjánsson, J. E., et Stohl, A. : Episodes of cross-polar transport in the Arctic troposphere during July 2008 as seen from models, satellite, and aircraft observations, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 26361-26410, 2010, [www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/26361/2010/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/26361/2010/).

Sportisse B. : A review of parametrization for modelling dry deposition and scavenging of

radionuclides, *Atmos. Environ.*, Vol. 41, n°13, 2683-2698, 2007.

Stocks, B. J., Fosberg, M. A., Lynham, T. J., Mearns, L., Wotton, B. M., Yang, Q., Jin, J-Z., Lawrence, K., Hartley, G. R., Mason, J. A., et McKenney, D.W. : Climate change and forest fire potential in Russian and Canadian boreal forests. *Climatic Change*, 38, 1-13., 1998.

Stohl, A., Bonasoni P., Cristofanelli, P., Collins, W., Feichter, J., Frank, A., Forster, C., Gerasopoulos, E., Gäggeler, H., James, P., Kentarchos, T., Kromp-Kolb, H., Krüger, B., Land, C., Meloan, J., Papayannis, A., Priller, A., Seibert, P., Sprenger, M., Roelofs, G. J., Scheel, H. E., Schnabel, C., Siegmund, P., Tobler, L., Trickl, T., Wernli, H., Wirth, V., Zanis, P., et Zerefos, C. : Stratosphere-troposphere exchange : A review, and what we have learned from STACCATO, *J. Geophys. Res.*, 108, D12, 8516, 2003.

Stohl, A. et Eckhardt, S. : Intercontinental Transport of Air Pollution: An Introduction, in *Intercontinental Transport of Air Pollution* edited by A. Stohl Tech. Rep., Springer Verlag, 2004.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., et Wotawa, G. : Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461-2474, 2005, [www.atmos-chem-phys.net/5/2461/2005/](http://www.atmos-chem-phys.net/5/2461/2005/).

Stohl, A., Andrews, E., Burkhardt, J. F., Forster, C., Herber, A., Hoch, S. W., Kowal, D., Lunder, C., Mefford, T., Ogren, J. A., Sharma, S., Spichtinger, N., Stebel, K., Stone, R., Ström, J., Tørseth, K., Wehrli, C., et Yttri, K. E. : Pan-Arctic enhancements of light absorbing aerosol concentrations due to North American boreal forest fires during summer 2004. *J. Geophys. Res.* 111, D22214, doi:10.1029/2006JD007216, 2006.

Stohl, A.: Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere. *J. Geophys. Res.*, 111, D11306, doi:10.1029/2005JD006888, 2006.

Stohl, A., Berg, T., Burkhardt, J. F., Fjærraa, A. M., Forster, C., Herber, A., Hov, Ø., Lunder, C., McMillan, W. W., Oltmans, S., Shiobara, M., Simpson, D., Solberg, S., Stebel, K., Ström, J., Tørseth, K., Treffeisen, R., Virkkunen, K., et Yttri, K. E. : Arctic smoke – record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 511-534, 2007, [www.atmos-chem-phys.net/7/511/2007/](http://www.atmos-chem-phys.net/7/511/2007/).

Streets, D. G. et Waldhoff, S. T. : Present and future emissions of air pollutants in China: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and CO, *Atmos. Environ.*, 34, 363–374, doi:10.1016/S1352-2310(99)00167-3, 2000.

Stroppiana, D., Brivio, P. A., Grégoire, J.-M., Liousse, C., Guillaume, B., Granier, C., Mievil, A., Chin, M., et Pétron, G. : Comparison of global inventories of monthly CO emissions derived from remotely sensed data, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 17657-17697, 2010, [www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/17657/2010/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/10/17657/2010/).

Stull, R. B. : *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1988.

Szopa, S., Hauglustaine, D. A., et Ciais, P. : Relative contributions of biomass burning emissions and atmospheric transport to carbon monoxide interannual variability, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L18810, doi:10.1029/2007GL030231, 2007.

Tabony, R.C. : A principal component and spectral analysis of European rainfall. *Journal of*

Climatology, 1, 283–294 , 1981.

Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, I., Kloster, S., Koch, D., Kirkevåg, A., Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P., Takemura, T., et Tie, X. : Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1777–1813, 2006, [www.atmos-chem-phys.net/6/1777/2006/](http://www.atmos-chem-phys.net/6/1777/2006/).

Tiedtke, M. : A comprehensive mass flux scheme for cumulus parameterization in largescale models, *Mon. Weather Rev.*, 117, 1179–180, 1989.

Tikhonov, A. : On the Solution of Incorrectly Stated Problems and a Method of Regularisation, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 151, 501–504, 1963.

Tilmes, S., Emmons, L., Law, K. S., Ancellet, G., Schlager, H., Paris, J.-D., Fuelberg, H. E., Streets, D., Wiedinmye, C., Diskin, G. S., Kondo, Y., Holloway, J., Schwarz, J., Spackman, R., Campos, T., Nédélec, P., et Panchenko, M. V. : CO and Black Carbon contribution of anthropogenic and fire emissions to the pollution in high northern latitudes in spring and summer using 2008 aircraft observations and MOZART-4 model results, en preparation pour *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*

Turquety, S. : Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Mesure de l'ozone troposphérique à partir d'observations satellitaires dans le domaine de l'infrarouge, 2003.

Turquety, S., Logan, J. A., Jacob, D. J., Hudman, R. C., Leung, F. Y., Heald, C. L., Yantosca, R. M., Wu, S., Emmons, L. K., Edwards, D. P., et Sachse, G. W.: Inventory of boreal fire emissions for North America in 2004: the importance of peat burning and pyro-convective injection, *J. Geophys. Res.*, 112, D12S03, doi:10.1029/2006JD007281, 2007.

Turquety, S., Clerbaux, C., Law, K., Coheur, P.-F., Cozic, A., Szopa, S., Hauglustaine, D. A., Hadji-Lazaro, J., Gloudemans, A. M. S., Schrijver, H., Boone, C. D., Bernath, P. F., et Edwards, D. P. : CO emission and export from Asia: an analysis combining complementary satellite measurements (MOPITT, SCIAMACHY and ACE-FTS) with global modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5187–5204, 2008, <http://www.atmos-chem-phys.net/8/5187/2008>.

Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., Josset, D., et Tsamalis, C. : Tracking the emission and transport of pollution from wildfires using the IASI CO retrievals: analysis of the summer 2007 Greek fires, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4897–4913, 2009, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/4897/2009>.

Tyndall, G. S., Orlando, J. J., et Calvert, J. G. : Upper limit for the rate coefficient for the reaction  $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$ , *Environ. Sci. Technol.*, 29, 202–206, 1995.

Tyndall, G., Wallington, T., et Ball, J. : FTIR product study of the reactions  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_3$ , *J. Phys. Chem.-A*, 102, 2547–2554, 1998.

Uno, I., He, Y., Ohara, T., Yamaji, K., Kurokawa, J.-I., Katayama, M., Wang, Z., Noguchi, K., Hayashida, S., Richter, A., et Burrows, J. P. : Systematic analysis of interannual and seasonal variations of model-simulated tropospheric  $\text{NO}_2$  in Asia and comparison with GOME-satellite data, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1671–1681, 2007, <http://www.atmos-chem-phys.net/7/1671/2007/>.

- Val Martin, M., Honrath, R. E., Owen, R. C., et Li, Q. B. : Seasonal variation of nitrogen oxides in the central North Atlantic lower free troposphere, *J. Geophys. Res.*, 113, D17307, doi:10.1029/2007JD009688, 2008
- Van der Werf G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Kasibhatla, P. S., et Arellano, A. F. : Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3423–3441, 2006, [www.atmos-chem-phys.net/6/3423/2006/](http://www.atmos-chem-phys.net/6/3423/2006/).
- Van Leer, B. : Towards the ultimate conservative difference scheme : IV. a new approach to numerical convection, *J. Computational Phys.*, 23, 276-299, 1977.
- Vestreng, V. et Klein, H. : Emission data reported to UNECE/EMEP: quality assurance and trend analysis & presentation of WebDab, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, MSC-W Status Report EMEP/MSC-W Note 1/02, 2002.
- Villanueva-Fierro, I., Popp, C. J., et Martin, R. S. : Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico, *Atmos. Environ.*, 38(2), 249–260, 2004.
- Wagner, T., et Platt, U. : Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere, *Nature*, 395, 486-490, 1998.
- Walcek, C., Brost, R., Chang, J., et Wesely, M. : SO<sub>2</sub>, sulfate and HNO<sub>3</sub> deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data, *Atmos. Environ.*, 20, 949-964, 1986.
- Wan, Z. : New refinements and validation of the MODIS land-surface temperature/emissivity products, *Remote Sensing of Environment* 112, 59-74, 2008.
- Warneke, C., Bahreini, R., Brioude, J., Brock, C. A. , de Gouw, J. A. , Fahey, D. W. , Froyd, K. D., Holloway, J. S., Middlebrook, A., Miller, L. , Montzka, S., Murphy, D. M., Peischl, J., Ryerson, T. B., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., et Veres, P. : Biomass burning in Siberia and Kazakhstan as an important source for haze over the Alaskan Arctic in April 2008, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L02813, doi:10.1029/2008GL036194, 2009.
- Warneke, C., Froyd, K. D., Brioude, J., Bahreini, R., Brock, C. A., Cozic, J., de Gouw, J. A., Fahey, D. W., Ferrare, R., Holloway, J. S., Middlebrook, A. M., Miller, L., Montzka, S., Schwarz, J. P., Sodemann, H., Spackman, J. R., et Stohl, A. : An important contribution to springtime Arctic aerosol from biomass burning in Russia, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L01801, 15 doi:10.1029/2009GL041816, 2010.
- Wesely, M. : Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment*, 23, 1293-1304, 1989.
- Wespes, C., Hurtmans, D., Herbin, H., Barret, B., Turquety, S., Hadji-Lazaro, J., Clerbaux, C., et Coheur, P.-F. : First global distributions of nitric acid in the troposphere and the stratosphere derived from infrared satellite measurements, *J. Geophys. Res.*, 112, D13311, doi:10.1029/2006JD008202, 2007.
- Wespes, C., Hurtmans, D., Clerbaux, C., Santee, M. L., Martin, R. V., et Coheur, P.-F. : Global distributions of nitric acid from IASI/MetOP measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7949–7962, 2009, [www.atmos-chem-phys.net/9/7949/2009/](http://www.atmos-chem-phys.net/9/7949/2009/).

Wiedinmyer, C., Quayle, B., Geron, C., Belote, A., McKenzie, D., Zhang, X., O'Neill, S., et Wynne, K. K. : Estimating emissions from fires in North America for air quality modeling, *Atmos. Env.*, 40, 3419–3432, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.02.010, 2006.

WMO (World Meteorological Organization), WMO Global Ozone Res. And Monit. Rep. 20, Geneva, 1986.

WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of ozone depletion: 2006, Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2006 Update, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 50, Geneva, 2006.

Wotawa, G., et M. Trainer : The influence of Canadian forest fires on pollutant concentrations in the United States. *Science*, 288, 324-328, 2000.

Yu, H., et Varandas, A.: Dynamics of  $\text{H(D)} + \text{O}_3$  reactions on a double many-body expansion potential-energy surface for ground state  $\text{HO}_3$ , *J. Chem. Soc. – Faraday Trans.*, 93, 2651–2656, 1997.

Yurganov, L.N., McMillan, W.W., Dzhola, A.V., Grechko, E.I., Jones, N.B., et van der Werf, G.R. : Global AIRS and MOPITT CO measurements: Validation, comparison, and links to biomass burning variations and carbon cycle, *J. Geophys. Res.*, 113, D09301, 2008.



# Abréviations et acronymes

**ABLE** Arctic Boundary Layer Expedition

**ACE** Atmospheric Chemistry Experiment

**AEROSIB** Airborne Extensive Regional Observations in Siberia

**AIRS** Atmospheric InfraRed Sounders

**AMAP** Arctic Monitoring and Assessment Programme

**API** Année Polaire Internationale (ou IPY pour International Polar Year en anglais)

**ARCPAC** Aerosol, Radiation, and Cloud Processes affecting Arctic Climate

**ARCTAS** Arctic Research of the Composition of the Troposphere from Aircraft and Satellites

**ARCTAS-CARB** California Air Resources Board

**AR5** Fifth Assessment Report

**ATSR** Along Track Scanning Radiometer

**AVHRR** Advanced Very High Resolution Radiometer

**BC** black carbon

**CALIPSO** Cloud Aerosol Lidar and Imager Pathfinder Spaceborne Observations

**CEPMET** Centre Européen pour les Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (ou ECMWF en anglais pour European Centre for Medium-Range Weather Forecasts)

**CERFACS** Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique

**CLA** Couche Limite Atmosphérique

**CLRTAP** Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution

**CMDL** Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory

**CNES** Centre National d'Etudes Spatiales

**COV** Composés Organiques Volatils

**COVNM** Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (ou NMHC pour Non Methanics HydroCarbons)

**CiTTyCAT** Cambridge Tropospheric Trajectory model of Chemistry and Transport

**DLR** Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt

**DM** Dry Matter

**DOFS** Degree Of Freedom for Signal

**EDGAR** Emissions Database for Global Atmospheric Research

**EMEP** European Monitoring and Evaluation Programme

**ENVISAT** ENVironmental SATellite

**EPA** Environmental Protection Agency

**ESA** Agence Spatiale Européenne (en anglais : European Spatial Agency)

**ESRL** Earth System Research Laboratory

**FLAMBE** Fire Locating and Monitoring of Burning Emissions

**FORLI-CO** Fast Optimal Retrievals on Layers for IASI-CO

**FOV** Field Of View

**FTS** Fourier Transform Spectrometer

**GEOS-Chem** Goddard Earth Observing System - Chemistry

**GFED2** Global Fire Emissions Database version 2

**GIEC** Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

**GMES** Global Monitoring for Environment and Security

**GOES** Geostationary Operational Environmental Satellite

**GOME** Global Ozone Monitoring Experiment

**GTE** Global Tropospheric Experiment

**HTAP** Hemispheric Transport of Air Pollution

**IAGOS** Integration of routine Aircraft measurements into a Global Observing System



**IAOSA** International Arctic Systems for Observing the Atmosphere

**IASI** Interféromètre Atmosphérique de Sondage Infrarouge

**ICARTT** International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation

**IGAC** International Global Atmospheric Chemistry

**IMG** Interferometric Monitor for Greenhouse Gases

**INCA** INteraction Chimie et Aérosols

**IR** InfraRouge

**LATMOS** Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales

**LIDAR** Light Detection And Ranging

**LMD** Laboratoire de Météorologie Dynamique

**LMDz** Laboratoire de Météorologie Dynamique zoom

**LMDz-INCA** Laboratoire Météorologie Dynamique zoom – INteraction Chimie Aérosols

**LSCE** Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

**MAPS** Measurement of Air Pollution from Space

**MetOp** Météorologie Opérationnelle

**MIMOSA** Modélisation Isentrope du transport Meso-échelle de l'Ozone Stratosphérique par Advection

**MIPAS** Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding

**MOCAGE** Modèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle

**MODIS** MOderate resolution Imaging Spectroradiometer

**MOPITT** Measurements Of Pollution in The Troposphere

**MOZAIC** Measurement of OZone, water vapour, carbon monoxide and nitrogen oxides by Airbus in-service aircraft

**MOZART** Model for Ozone And Related chemical Tracers

**NASA** National Aeronautics and Space Administration

**NC** Non Connu

**NCEP** National Centers for Environmental Prediction

**NDACC** Network for the Detection of Atmospheric Composition Change

**NEDT** Noise Equivalent Temperature Difference

**NILU** Norsk Institutt for Luftforskning (en anglais : Norwegian Institute for Air Research)

**NIST** National Institute of Standards and Technology

**NSIDC** National Snow and Ice Data Center

**NOAA** National Oceanic and Atmospheric Administration

**oa-ICOS** off-axis Integrated Cavity Output Spectroscop

**OEM** Optimal Estimation Method

**OMM** Organisation Météorologique Mondiale (WMO en anglais pour World Meteorological Organization)

**OMS** Organisation Mondiale de la Santé

**ONA** Oscillation Nord Atlantique

**PEM** Pacific Exploratory Missions

**PF** Polar Front

**POLARCAT** Polar Study using Aircraft, Remote Sensing, Surface Measurements and Models, of Climate, Chemistry, Aerosols, and Transport

**POLARCAT-GRACE** GRenland Aerosol and Chemistry Experiment

**OmF** Observations minus Forecast

**PV** tourbillon potentiel (Potential Vorticity en anglais)

**RADAR** RADio Detection And Ranging

**RMS** Root-Mean-Square

**SCIAMACHY** SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY

**SONEX** Subsonic assessment: Ozone and NO<sub>x</sub> Experiment

**STE** Stratosphere Troposphere Exchange

**SZA** Solar Zenith Angle

**TDLAS** Tunable Diode Laser AbSorption

**TES** Tropospheric Emission Spectrometer

**TF** Transformée de Fourier

**TOMCAT** Toulouse Off-line Model of Chemistry And Transport

**TOPSE** Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox

**TRACE-A** TRAnsport and Chemical Evolution – A

**UTLS** Upper Troposphere Lower Stratosphere

**UV** Ultra-Violet

**vmr** volume mixing ratio

**WRF-Chem** Weather Research and Forecast with Chemistry

**YAK-AEROSIB** Airborne Extensive Regional Observations in Siberia

**ZCIT** Zone de Convergence Inter-Tropicale

